

CHEMIA

FUNDADA EN 1921

Revista de Centros de Estudiantes Universitarios de Química

BUENOS AIRES — LA PLATA — SANTA FÉ

Tomo XV

Buenos Aires, Marzo de 1950
Año del Libertador General San Martín

Nº 104

SUMARIO

Editoriales	97
Nuevas reacciones en la serie del acetileno.	99
ERNESTO BERGMANN	
Comentarios de libros	106
Un poco de historia de la Termodinámica. - Algunos aspectos de la obra científica de Clausius	107
JUAN T. D'ALESSIO	
Reacciones nucleares.	112
TEOFILO ISNARDI	
Resúmenes de tesis	130
Indice general del Tomo XV.	132

Director: ABRAHAM JELIN

Sub-director por el Centro Estudiantes de Ingeniería Química (C.E.I.Q.) MARIO PETRULLO

Sub-director por el Centro de Estudiantes de Química y Farmacia (C.E.de Q.y F.) ADUÉ MAGRINI

Secretaria de Redacción: OLINDA BERRA

Administrador: HERNÁN BERNABÓ

Administración: Tacuarí 163 - BUENOS AIRES - Argentina

T. E. 37 - 3536

La Dirección sólo se responsabiliza por las opiniones vertidas en los artículos que no llevan firma, las cuales no representan necesariamente la posición de los centros que la patrocinan.

Editada por el Centro Estudiantes del Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires, conjuntamente con el Centro de Estudiantes de la Facultad de Química Industrial y Agrícola de Santa Fe y el Centro de Estudiantes de Química y Farmacia de La Plata.

Tarifa de suscripción a 4 ejemplares..... m\$ 10,00
Precio del ejemplar » 2,50
Número atrasado, *para socios..... » 2,00

El importe de la suscripción deberá ser abonado en efectivo, cheque o giro postal, a la orden de Revista CHEMIA, Tacuarí 163, Buenos Aires, Argentina.

La revelación del año
aparecerá en Agosto próximo

QUIMICA ORGANICA

POR

RAY Q. BREWSTER

Profesor de la Universidad de Kansas, U. S. A.

Versión al castellano por el

DR. JOSE ANTONISSEN[†]

Graduado en la Facultad de Medicina de Madrid

OSCAR L. GALMARINI

Jefe de Trabajos de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas de Buenos Aires

CARLOS M. VEGA

Doctor en Bioquímica

Prólogo por el:

DR. VENANCIO DEULOFEU

Profesor de Química Orgánica en la Facultad
de Ciencias Exactas de Buenos Aires



Un texto completamente nuevo y diferente para profesionales y estudiantes que desde su publicación hace menos de un año ha sido adoptado como texto por más de cien universidades e institutos norteamericanos

LO QUE DICEN ALGUNOS EMINENTES PROFESORES SOBRE ESTA EXTRAORDINARIA OBRA

« La QUÍMICA ORGÁNICA de Brewster hace una presentación razonada y efectiva de la química orgánica para estudiantes universitarios en una moderna terminología electrónica. Como un puente entre la descripción y la teoría, es excepcionalmente buena ».

— William J. Meikle
Colegio del Estado de Iowa

« Cuando encontré el libro de Brewster, decidí que ya no necesitaría escribir mi propio texto ».

— Kern Sears
Colegio Harding

« El mejor libro de texto en el campo de la introducción a la química orgánica y el único que enfoca la cuestión de una manera consecuente y densa ».

— A. J. Anderson, Jr.
Universidad de Washington

Algunas de las numerosas universidades norteamericanas que recientemente han adoptado como texto oficial la QUIMICA ORGANICA de Brewster:

Ohio State University
Rutgers University
Arizona State College
University of Rochester
Vassar College
Brown University

Geneva College
James Millikin University
Villanova College
Columbia University
Indiana University
University of Cincinnati

City College of New York
Clark University
Hunter College
Roosevelt College
University of Washington
University of Hawaii

Precio de divulgación 2 tomos Rúst. \$ 65 en todas las buenas librerías

Editorial Médico - Quirúrgica

DIAGONAL NORTE 615

T. E. 34 - 3470

BUENOS AIRES

CHEMIA

Revista de Centros de Estudiantes Universitarios de Química

UN hecho auspicioso señala una etapa nueva en la vida de CHEMIA: la cooperación del Centro de Estudiantes de la Facultad de Química Industrial y Agrícola de Santa Fe y del Centro Estudiantes de Química y Farmacia de La Plata con el Centro Estudiantes del Doctorado en Química de Buenos Aires, para que bajo la responsabilidad de los tres Centros y en su representación surja — a partir de este número — una revista única: CHEMIA.

Un análisis consciente de las causas que han dado origen a esta CHEMIA ampliada y un optimismo — por cierto racional — con respecto a sus perspectivas nos ha decidido a dar este paso, porque consideramos que los fines perseguidos recompensan plenamente las dificultades e inconvenientes que desde ahora se presentarán en nuestra tarea.

Nos parece importante destacar uno de los primeros frutos de esta nueva modalidad de CHEMIA: el tiraje y la mayor circulación, lo que permitirá una amplia divulgación de los artículos publicados. Dado su nuevo carácter, las páginas de CHEMIA se convertirán en un vehículo de intercambio de los trabajos que se realizan en los distintos puntos del país.

Por otra parte, teniendo en cuenta las características de cada centro de estudios, CHEMIA podrá agilizar su contenido con respecto a las ramas que mueven su atención.

Por los considerandos anteriores, surge claro que nuestro esfuerzo trasciende los límites de la revista misma, ya que creemos contribuir en la medida modesta de nuestras posibilidades al acercamiento y conocimiento de investigadores y alumnos de distintos centros.

Finalmente subrayamos con entusiasmo este intento de tres entidades similares que al fomentar el contacto entre estudiantes, trabajan en común por el logro de sus fines.

★

LA INSCRIPCION POR MATERIAS

EL reemplazo del actual régimen de promociones y exámenes por uno que contemple la inscripción por materias, tal com el C.E.D.Q. lo ha estructurado y propuesto ante las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires, supone una serie de ventajas importantes, que creemos pueden resolver varios problemas que se presentan en la Escuela de Química de dicha Facultad.

Este sistema implica subdividir el año lectivo en períodos que abarcan un lapso de tres meses o a lo sumo un semestre. De tal modo se evitará al alumno el tener que seguir simultáneamente cuatro o cinco materias, permitiéndole dedicar su atención a un número mucho más limitado de ellas, que él determinará según sus posibilidades e intereses. Podrá así el estudiante dedicar una mayor

cantidad de horas semanales a las asignaturas elegidas y hacer corresponder sus conocimientos teóricos con las prácticas, adquiriendo entonces conceptos sólidos que incidirán en la formación del futuro profesional.

Desde un punto de vista inmediato se lograría una cierta descongestión en las aulas y laboratorios, dada la distribución del alumnado según sus preferencias y correlatividades. En ciertas materias que didácticamente no exigen teoría y práctica simultáneas, se podrán impartir los conocimientos teóricos en un trimestre, conocimientos éstos que permitirán la realización más consciente de los trabajos prácticos en el trimestre siguiente.

Con el plan propuesto se daría una solución definitiva al molesto y grave problema de la regularización, creado artificialmente por el régimen actual, ya que la única condición para la inscripción en cada cátedra será el haber aprobado las materias correlativas.

Otro tropiezo frecuente en la enseñanza tal como está encarada consiste en la falta material de tiempo, agravada por la infinita e imprevisible multiplicación de los feriados. Dándole mayor elasticidad a los cursos, según se ha propuesto, se intercalarían en cualquier momento clases extra, ya que los alumnos en general estarían en mejores condiciones para asistir a ellas; paralelamente la concurrencia a los seminarios se facilitaría por las mismas razones.

Profesores e investigadores de otras universidades argentinas o del extranjero podrían actuar como profesores visitantes durante un período, constituyendo por sí solo un curso completo, sin interferir con las que se dictasen habitualmente; sería menos costosa que un curso anual y extraordinariamente fecundo, al permitir el intercambio de ideas y la discusión de problemas. Por otra parte el mayor número de personas involucradas en el dictado de las clases, harían que éstas no perdurasen sin modificación, repitiéndose año tras año exactamente lo mismo, tal como hoy sucede. Además, los exámenes, de eficacia sumamente dudosa en el régimen actual, se harían mucho más racionales, tomados en un lapso inmediato a cada período.

Con lo que acabamos de exponer hemos reseñado someramente algunas de las fecundas posibilidades de este régimen — usado en las Universidades más importantes de Europa y Estados Unidos — que permitirá al estudiante encarar su preparación con mayor sentido de la responsabilidad, adquiriendo y asimilando los conocimientos con más provecho.

NUEVAS REACCIONES EN LA SERIE DEL ACETILENO (*)

ERNESTO BERGMANN

ENTRE las ventajas del carbón de hulla sobre el petróleo se encontraba hasta hace muy poco tiempo la posibilidad de preparar industrialmente, a partir de la hulla, acetileno. En los últimos años se han utilizado en su producción los hidrocarburos del petróleo, principalmente los gaseosos, aplicándose en los procesos la propiedad del acetileno, bien conocida termodinámicamente, de que a altas temperaturas es el hidrocarburo más estable.

La dificultad de estos procesos reside en que por debajo de la temperatura de estabilidad del hidrocarburo, hay una zona de temperaturas en la que el acetileno se disocia en sus elementos y sólo es cuasi estable a temperaturas relativamente mucho menores en las que la energía media de los choques entre las moléculas es menor que la energía de activación de tal descomposición.

El problema técnico reside pues en el enfriamiento inmediato del acetileno, formado a muy altas temperaturas, a temperaturas relativamente bajas.

Se han encontrado a este problema dos soluciones: una consiste en construir la zona de reacción del horno con refractarios especiales a fin de permitir su calefacción y enfriamiento alternados; la otra, desarrollada en sus líneas generales por la industria alemana, utiliza el arco eléctrico.

Estos métodos no son más económicos que el clásico a partir del carburo de calcio, pero han tomado importancia porque utilizan materias primas provenientes de la industria petrolífera.

Otros factores han intervenido en el desarrollo reciente de la química del acetileno; por una parte su reactividad, como la de sus derivados, ha estimulado las investigaciones, y por otra se han explorado con éxito los límites de presión y temperatura entre los cuales se puede operar con seguridad, tanto con el acetileno como con el acetiluro de cobre, potencialmente un reactivo muy peligroso y que sin embargo ha sido utilizado en escala considerable por la industria europea.

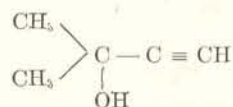
Indudablemente aún hoy el uso y manejo del acetiluro de cobre sobrecoge el ánimo del químico orgánico y es comprensible que desde mucho tiempo atrás se vengán buscando derivados del acetileno que unan la reactividad necesaria con una mayor seguridad.

Los mejores resultados se han obtenido con las soluciones en amoníaco líquido de los amiduros de sodio, litio o calcio que pueden utilizarse para la introducción de radicales alquílicos en la molécula de acetileno o en reacciones de éste con aldehídos, cetonas y ésteres.

Para trabajos que sobrepasen la escala de laboratorio estos métodos son incómodos y considera-

mos de interés reseñar cómo hemos resuelto el problema desde un punto de vista totalmente distinto basándonos en trabajos previos, principalmente efectuados por químicos rusos, para elaborar un sistema de reacciones químicas y de productos que presentan a la vez, cierto interés teórico y técnico (1).

A principios de siglo, Favorsky (2) había observado que la absorción de acetileno por parte de una mezcla de acetona e hidróxido de potasio en éter o benceno llevaba a la formación de la sal potásica del dimetil-etinil-carbinol



La reacción también se producía manteniendo a baja temperatura durante varias horas una mezcla de carburo de calcio, hidróxido de potasio y acetona en benceno o éter.

Los rendimientos de estas reacciones no eran satisfactorios ni constantes y como el éter parecía tener una influencia catalítica definida con respecto al benceno, se estudió la influencia de varios solventes sobre la reacción.

De la investigación resultó que los acetales y los dialquíléteres del etilenglicol son solventes selectivos y de elección para esta reacción y que en general pueden utilizarse todas aquellas sustancias que tienen dos uniones etéreas separadas por uno o dos átomos de carbono (3).

Los acetales pueden provenir de aldehídos o de cetonas tanto cíclicos como acíclicos y aunque todos tienen la misma acción son preferibles los de punto de ebullición superior a 150° (**), ventaja que se comprenderá en la descripción del proceso.

Si se añade al acetal que actuará como solvente en la reacción hidróxido de potasio técnico en cualquier estado de agregación, se observa su inmediata desintegración a un polvo fino. Calentando a 150° con enérgica agitación el hidróxido de potasio que comúnmente contiene un 13-15 % de agua funde y forma una capa; si entonces se comienza a enfriar, sin cesar la agitación, resulta una suspensión muy fina y estable del álcali en la que si se hace burbujear acetileno se observa su absorción con avidez sorprendente, casi comparable a la absorción de anhídrido carbónico.

Agregando acetona a esta suspensión enfriada a -10° se obtiene la sal de potasio del dimetil-etinil-carbinol.

La separación del alcohol se efectúa añadiendo agua enfriada a 0°; se forman dos fases líquidas. De la superior se separan por destilación el solvente y el carbinol, y de la inferior que es una solución concentrada de hidróxido de potasio se

(*) Traducción de Jorge A. Brioux, del original enviado, en inglés, por el Dr. Bergmann.

(**) Ver nota pág. 105.

recupera el álcali por los métodos usuales o mejor aún por destilación en presencia del solvente.

Resulta así un ciclo perfecto que tiene sobre el método de los amiduros alcalinos la ventaja de la recuperación continua del reactivo inorgánico y del solvente. La elección de este último está en gran parte determinada por los puntos de ebullición de los reactivos y del producto de la reacción.

No hay dudas sobre la formación del acetiluro de potasio por reacción entre el acetileno y la suspensión de hidróxido de potasio. La prueba experimental de tal afirmación resulta de que la absorción del hidrocarburo no es inversamente proporcional a la temperatura como sería de esperar si el fenómeno fuera de naturaleza física, sino que presenta un máximo muy definido a 80°.

Más aún, tratando la suspensión de hidróxido de potasio, primero con acetileno y luego con anhídrido carbónico, se obtiene una mezcla de los ácidos propiólico y acetilendicarboxílico.



Sí es sorprendente que la reacción inversa a la indicada en la ecuación no se produzca por acción del agua formada como ocurre en la mayor parte de los compuestos álcali-orgánicos. La gran afinidad que existe entre el hidróxido de potasio y el agua explica este efecto y da cuenta de la observación empírica de que es conveniente un gran exceso de hidróxido de potasio sobre la cantidad estequiométrica necesaria.

De qué orden es la influencia específica de estos solventes tan poco usuales no está aún aclarado; se podría pensar que son capaces de formar complejos con el hidróxido de potasio en los cuales quedaría eliminado su carácter iónico; complejos que entre los ésteres y sales inorgánicas son muy comunes.

Hasta ahora no ha sido posible aislar y analizar un compuesto molecular entre el hidróxido de potasio y un acetal, y sin embargo esta hipótesis del complejo parece justificarse por la especificidad en la reacción del hidróxido de potasio. Los hidróxidos de sodio y de litio no la inician, y los de rubidio y de cesio no han sido, por supuesto, probados.

La acetona no es la única cetona que se condensa con el acetileno en estas condiciones. Las cetonas alifáticas, aromáticas e hidroaromáticas que han sido probadas dieron excelentes rendimientos del alcohol acetilénico correspondiente.

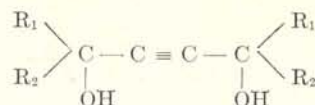
Las cetonas no saturadas probadas no dieron resultados satisfactorios.

En los aldehídos evidentemente el álcali puede inducir otras reacciones además de la adición de acetileno, y el resultado final depende de las velocidades relativas de las reacciones de condensación y de resinificación.

Los aldehídos de cadena normal dan rendimientos pobres; los de cadena ramificada los dan mejores.

Tampoco la reacción está limitada a la relación molar acetileno:grupo carbonilo::1:1.

Se puede variar la relación y si se eleva la temperatura a 20° se obtienen buenos rendimientos en glicoles acetilénicos.



Los notables resultados obtenidos con esta fundamental reacción nos han inducido a investigar las transformaciones de que son susceptibles los carbinos acetilénicos y que ilustraremos para el caso del carbinol acetilénico obtenido a partir de la acetona.

La oxidación directa del triple enlace conduce al ácido α -hidroxi-isobutírico, pero el rendimiento es muy pobre y se han ideado partiendo de la misma materia prima otros métodos sintéticos más adecuados para su obtención.

La oxidación con una corriente de aire en presencia de una solución de cloruro cuproso amoniacal conduce al glicol acetilénico (II) que puede hidrogenarse por etapas.

La hidrogenación del dimetil-etinil-carbinol (I) también transcurre en dos etapas, pues se forma en primer término el dimetil-vinil-carbinol (III) y luego el dimetil-etil-carbinol (IV).

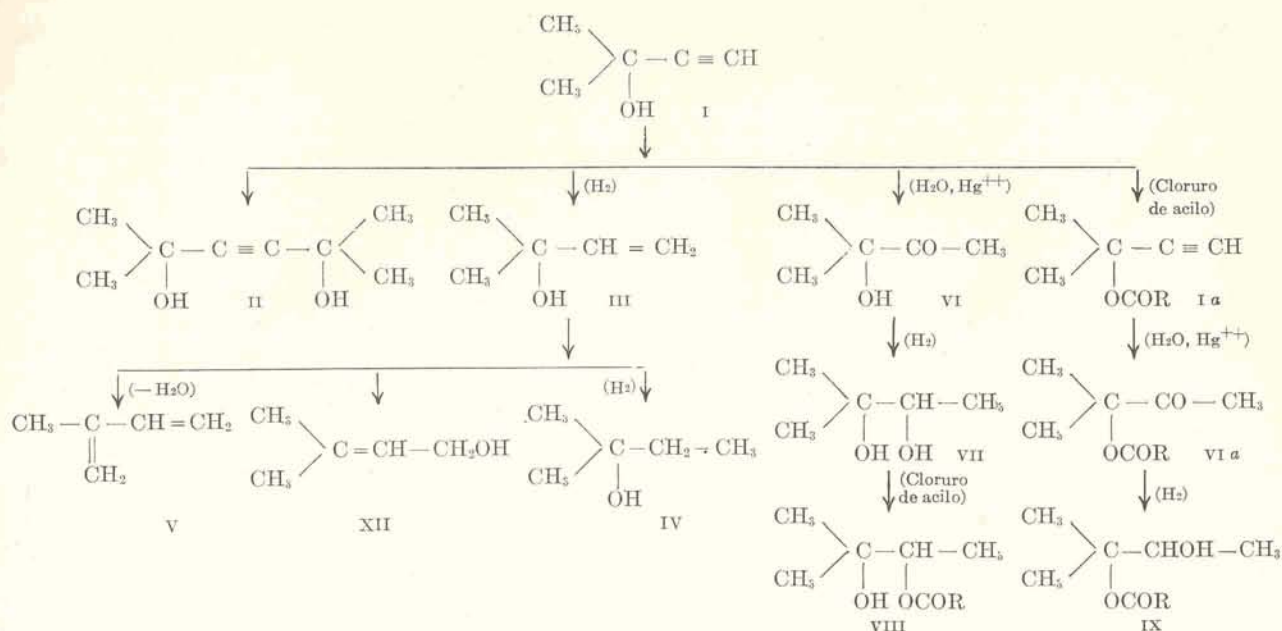
Con la mayoría de los catalizadores no es posible detener la reacción después de la absorción de la primera molécula de hidrógeno con exactitud y en general si se utiliza la cantidad de hidrógeno calculada para tal absorción se obtiene una mezcla de alrededor del 80 % del dimetil-vinil-carbinol (III) deseado, junto con un 10 % de cada uno de los otros alcoholes, el saturado y el acetilénico.

Como el alcohol olefínico tiene considerable importancia, pues su deshidratación conduce al isopropeno (V), el problema ha sido investigado y se encontró que es posible desactivar el catalizador de paladio hasta el punto de tornarlo selectivo para la reducción de la unión acetilénica a etilénica calentándolo a 700°.

La reacción de hidrogenación es considerablemente exotérmica. Se efectuó durante el estudio de esta reacción la interesante observación de que el alcohol olefínico puede deshidratarse específicamente en fase líquida por la acción de las sales de las aminas aromáticas con los ácidos fuertes, por ejemplo el bromuro o el benzenosulfonato de anilinio⁽⁴⁾. En estas condiciones ni el alcohol saturado ni el acetilénico reaccionan marcadamente y es posible así obtener isopreno puro aún a partir de un dimetil-vinil-carbinol impuro.

Análogamente, a partir de otras cetonas pueden obtenerse otros alcoholes acetilénicos y con ellos preparar los dienos correspondientes. Por esta vía se puede sintetizar una gran variedad de butadienos sustituidos. Por supuesto que si se parte de una cetona asimétrica la deshidratación puede originar los dos productos previsibles.

Otra reacción normal de los alcoholes acetilénicos es la hidratación que permite preparar a partir del dimetil-etinil-carbinol (I) la 3-metil-3-butanol-2-ona (VI).



La reacción tiene algunas variantes porque en contraposición con los alcoholes terciarios saturados el dimetil-etinil-carbinol da ésteres estables (Ia),⁽⁵⁾ y éstos se hidratan con igual facilidad en medio ácido en presencia de sales mercuríicas (VIa),⁽⁶⁾.

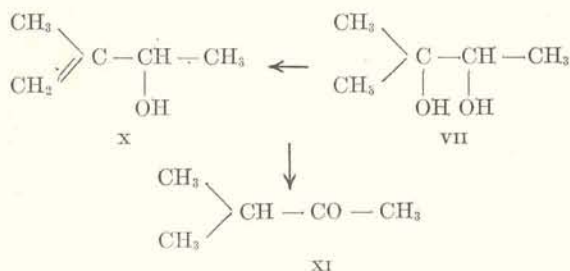
La 3-metil-3-butanol-2-ona es susceptible de una variedad de transformaciones.

Por hidrogenación da el trimetil-glicol (VII) que por la acción de agentes de acilación da ésteres del grupo hidroxilo secundario (VIII) mientras que los ésteres de la metilbutanolona, ya mencionados, por hidrogenación dan los ésteres del hidroxilo terciario para cuya obtención no existe otro método.

La deshidratación del glicol (VII) conduce a tres productos diferentes: bajo las condiciones más severas al isopreno (V) y en condiciones más suaves a un alcohol alílico secundario sustituido (X) o por una transposición pinacolínica a la metil-isopropil-cetona (XI).

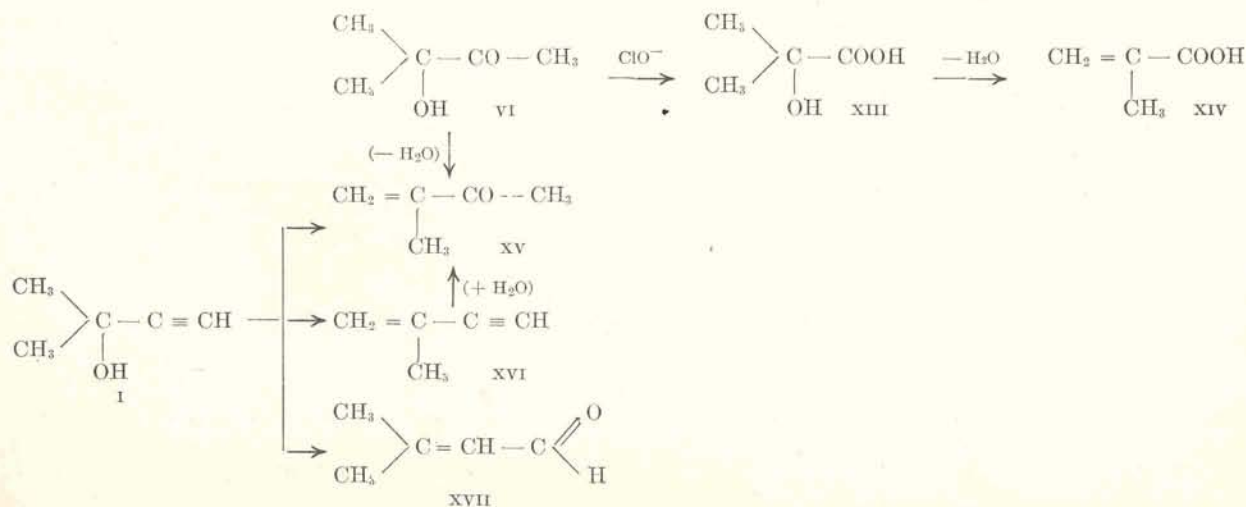
Con referencia a los alcoholes alílicos es oportuno mencionar que el dimetil-vinil-carbinol (III), por un reordenamiento intramolecular que tiene lugar en las condiciones de acilación puede transformarse en el alcohol β, β dimetil-alílico (XII).

Para terminar con las transformaciones de la 3-metil-3-butanol-2-ona (VI) citaremos dos reacciones más.



El tratamiento con hipoclorito de sodio da cloroformo y ácido α -hidroxi-isobutírico (XIII), resultando así el acetileno y la acetona materias primas para su obtención.

Por deshidratación catalítica de la 3-metil-3-butanol-2-ona se obtiene la metil-isopropenil-cetona (XV), materia prima para plásticos de cierto valor, a la que también puede llegarse por otra serie de reacciones para cuya comprensión partiremos una vez más del dimetil-etinil-carbinol (I).



La deshidratación de este alcohol presenta dificultades inesperadas dado que por acción de la alúmina se descompone en acetileno y acetona, mientras que la mayoría de los alcoholes terciarios se deshidratan fácilmente con este catalizador. La deshidratación catalítica es posible con un catalizador constituido por fosfato mono o diamónico depositados sobre carbón activado o tierra de diatomeas, obteniéndose el isopropenil-acetileno (XVI), con un rendimiento de alrededor del 85 % y cantidades aproximadamente iguales de dos isómeros del producto inicial, la metil-isopropenil-cetona (XV) y la dimetil-acroleína (XVII).

La metil-isopropenil-cetona puede suponerse formada a través de la deshidratación del dimetil-etinil-carbinol y la sucesiva hidratación del triple enlace y en verdad el isopropenil-acetileno es transformable fácilmente en la metil-isopropenil-cetona por acción del sulfato mercurico, pero no por medio de los fosfatos de amonio.

Parecería por estas razones, que estamos frente a un reordenamiento intramolecular para el cual el lenguaje de las fórmulas clásicas no da la explicación adecuada.

La formación de la dimetil-acroleína, por el contrario, se explica fácilmente por una transposición alílica del hidroxilo y estabilización del enol formado.

Se llega así a una conclusión en la vieja controversia (7) sobre si los alcoholes acetilénicos terciarios pueden ser transformados o no en aldehídos α, β no saturados, y aunque no se ha obtenido una vía directa podemos afirmar que en las condiciones de nuestras experiencias es perfectamente posible su obtención.

La dimetil-acroleína es un aldehído de estructura muy interesante; sus metilos terminales están tan activados como si estuvieran contiguos a un grupo carbonilo y por consiguiente el aldehído puede autocondensarse al sistema del geranial y farnesal (8).

Probablemente a partir de este aldehído se originen en el proceso celular las numerosas estructuras moleculares de origen natural que responden a la regla isoprénica y en cuya biogénesis muy difícilmente podemos imaginar que intervenga el isopreno mismo (9).

El isopropenil acetileno (XVI) es el homólogo próximo del vinil-acetileno y puede someterse a reacciones con reactivos que formalmente —pero sólo formalmente— se adicionan sobre la triple ligadura.

Resultan los siguientes productos: con el ácido clorhídrico el metileloropreno (XVIII) (10); con el fluorhídrico el metilfluoropreno (XIX); con alcoholes los 2-metil-3-alcohoxi-butadienos (XX); con

ácidos los 2-metil-3-aciloxi-butadienos (XXI), y finalmente con el cloro se obtiene un compuesto muy interesante, el 1-2-dicloro-3-metil-butadieno (XXII).

La consideración detallada de las reacciones del dimetil-etinil-carbinol nos permitirá ser breves con las de los glicoles acetilénicos que en general son paralelas a las de los monoalcoholes acetilénicos.

La oxidación, por ejemplo con ozono, del glicol (XXIII) conduce al ácido α -hidroxi-isobutírico (XIII) (11); la hidrogenación puede detenerse en el paso intermedio, (XXIV) y (XXV) (12).

Por deshidratación se obtiene un derivado del divinil-acetileno (XXVI) (13), mientras que por deshidratación de los glicoles, saturado u olefínico, de análoga estructura, resultan derivados del dihidro y tetrahidrofurano (XXVII), (XXVIII) (14).

La única desviación de este paralelismo entre las dos series de reacciones puede señalarse en la hidratación del triple enlace del glicol acetilénico. Esta unión se hidrata, pero simultáneamente se elimina agua de la molécula y resulta el tetrametil-ceto-tetrahydro-furano (XXIX) (15), sustancia interesante por más de un concepto.

Se trata de un buen solvente, por ejemplo de sustancias de alto peso molecular, puede ser oxidado a un éter anhídrido del ácido hidroxibutírico (XXX) que a su vez puede deshidratarse directamente al ácido metacrílico (XIV).

Entre las nuevas especies químicas que se pueden obtener con facilidad a partir de los carbinos acetilénicos terciarios un grupo merece mención detallada y es el de los aminoalcoholes (XXXI) que resultan de la hidrogenación de la 3-metil-3-butanol-2-ona y sus homólogos en presencia de amoníaco.

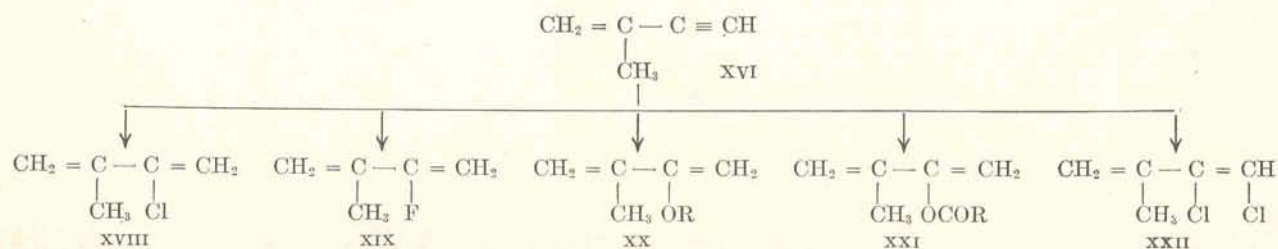
La reacción se produce con facilidad y excelentes rendimientos.

Estructuras como las de las moléculas de estos aminoalcoholes son poco usuales, no tanto por contener un grupo amino primario como por la presencia de un grupo hidroxilo terciario.

En contraposición con el aminoalcohol más común, la etanolamina, los aminoalcoholes de este grupo se condensan siempre con los cloruros de ácido por el grupo amino sin que reaccione en ningún caso el grupo hidroxilo terciario mucho menos reactivo.

Combinados con 1-cloroantraquinonas resultan 1-amino-antraquinonas sustituidas (XXXII) colorantes bastante estables y especialmente adecuados, como era de esperar por la presencia del hidroxilo libre, para el nylon y el acetato de celulosa.

No es posible la introducción directa de otros grupos arilos en la molécula del amino alcohol porque la condensación tipo anterior no se produce debido a la escasa reactividad del halogenuro aro-



cuales el grupo carbonilo presente en un resto alquilo está unido al átomo de nitrógeno.

La estructura del producto primario de condensación no está aclarada, puede tratarse de una base de Schiff (XXXIII *a*) o de un derivado de una oxazolidina (XXXIII *b*) ya que ambas estructuras son compatibles con los hechos observados.

Hemos tratado de decidir este punto por métodos espectrográficos y por la determinación de la refractividad molecular que es diferente en ambas estructuras.

Por ejemplo en el infrarrojo la oxazolidina deberá exhibir absorción característica en 8,77 μ , correspondiente a una unión éter, mientras que en el espectro de la base de Schiff deberá observarse la absorción característica del grupo hidroxilo.

En el ultravioleta, para el producto de condensación con el benzaldehído, si la estructura de la oxazolidina es la correcta deberá aparecer el espectro característico del núcleo benecénico, mientras que para la base de Schiff y originada por el sistema resonante de una benzalamina es de esperar una banda de absorción mucho más intensa y desplazada hacia el visible.

Se ha encontrado que en todos aquellos casos en que la base de Schiff puede estabilizarse por resonancia ya sea entre la doble unión —C=N— y un núcleo aromático o entre la doble unión —C=N— y una doble unión —C=C— conjugada, la estructura corresponde a la de una base de Schiff mientras que en los demás casos la estructura de una oxazolidina prevalece (¹⁶).

Los aldehídos aromáticos y los α - β no saturados, dan por consiguiente bases de Schiff y en cambio los aldehídos alifáticos e hidroaromáticos y las cetonas dan oxazolidinas que parecen tener interesantes propiedades de orden práctico.

Las extraordinarias propiedades del sistema constituido por el hidróxido de potasio y los acetales o éteres dialquílicos de etilenglicol ha inducido lógicamente la búsqueda de nuevas aplicaciones para este reactivo.

La acetona y el cloroformo se condensan para dar la clorotona, $\text{Cl}_3\text{C—COH—(CH}_3)_2$, pero hasta ahora con los mejores métodos no había sido posible obtener rendimientos superiores al 25 %; añadiendo una mezcla de acetona y cloroformo al complejo hidróxido de potasio-acetal se obtiene la clorotona con rendimiento del 85 % (¹⁷), un ejemplo de las posibilidades del reactivo.

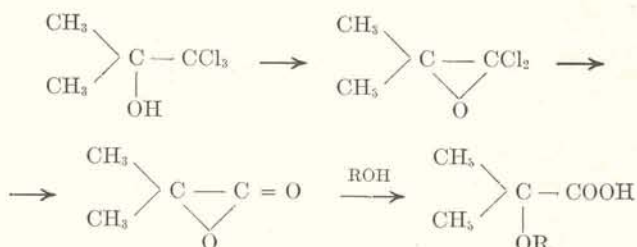
Más aún, pueden someterse a la misma reacción otras cetonas y también los aldehídos que no se resinifican mayormente por la alcalinidad del complejo, es decir los aldehídos de cadena ramificada.

La mezcla acetona-cloroformo puede ser considerada como el ortocloruro del ácido α -hidroxi-isobutírico y por lo tanto como materia prima adecuada para la obtención de este ácido y del ácido metacrílico.

Es sabido desde tiempo atrás que las soluciones acuosas alcalinas descomponen completamente el complejo acetona-cloroformo (¹⁸); en cambio el tratamiento con hidróxidos o alcoholatos alcalinos disueltos en un alcohol (¹⁹) inicia una reacción

muy suave de la que resulta la sal alcalina, de un ácido α -alcohoxi-isobutírico (XXXVI) en el cual el grupo alcohoxilo es el del alcohol utilizado como solvente.

La eterificación de un hidroxilo alifático terciario en estas condiciones experimentales constituye por cierto una reacción nada común y puede explicarse sólo en base a las siguientes hipótesis: el producto inicial se dehidrohalogena, formándose el óxido del dimetil-dicloro-etileno asimétrico en el que a su vez se reemplazan los dos átomos de cloro por uno de oxígeno; se produce una α -lactona inestable que al reaccionar inmediatamente con el alcohol presente forma el alcohoxi-ácido.

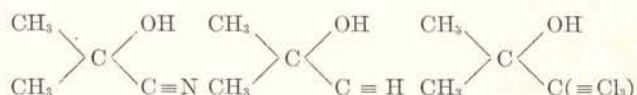


Hemos podido demostrar que esta reacción es común a todos los sistemas análogos y homólogos del sistema acetona-cloroformo.

Pueden así sintetizarse por este método un número prácticamente ilimitado de ácidos de la serie de los α -alcohoxi-ácidos y como todos ellos pueden desalcoholizarse resulta también accesible la serie de los ácidos α - β no saturados.

Se están preparando por este método el ácido metacrílico, y sus ésteres a partir de la acetona y del cloroformo. En la conversión de la 3-metil-3-butanol-2-ona en ácido metacrílico, discutida anteriormente, quedaba como subproducto el cloroformo que en este nuevo método puede utilizarse en la producción del ácido.

Si comparamos las estructuras de las tres sustancias a partir de las cuales se prepara ácido metacrílico y que son la cianhidrina de la acetona, utilizada en el método clásico, y el dimetil-etilcarbinol y la clorotona, utilizados en estos métodos modernos, la analogía de los distintos métodos es evidente.

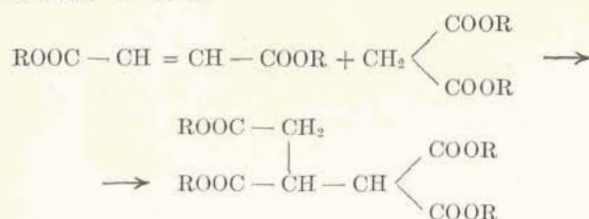


El éxito obtenido en la movilización del hidrógeno del cloroformo nos indujo a pensar que el uso del complejo en otras reacciones en las que interviniese la movilidad de un átomo de hidrógeno podía ser de utilidad.

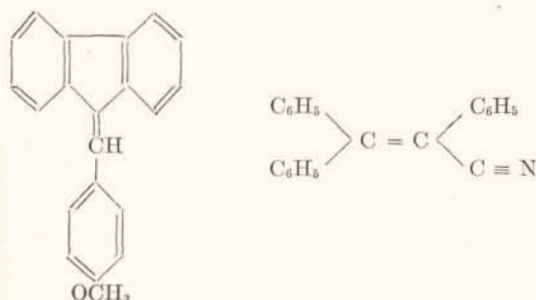
Se ha demostrado que la condensación de Michael (²⁰) entre los aldehídos α - β no saturados, cetonas y ésteres y un grupo metileno o metenilo activo es catalizada convenientemente por el complejo (²¹).

Dentro de tal tipo de reacción está comprendida la condensación de grupos metilenos activados con aldehídos y cetonas. Veamos algunos ejemplos:

los ésteres del ácido maleico se condensan con el malonato de etilo



Del fluoreno y del anisaldehído se obtiene el p-metoxidibenzofulveno y del cianuro de bencilo y la benzofenona el trifenilacriló nitrilo.

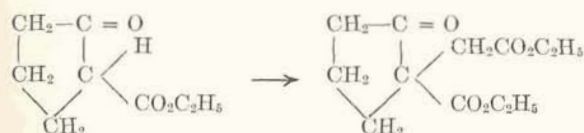


Más aún, es posible con este nuevo reactivo introducir grupos alquilo en ésteres del tipo de los ésteres malónico y acetoacético (²²) y con la ventaja de que se trabaja con el hidróxido de potasio y no es necesario preparar el reactivo usual es decir el alcoholato alcalino en alcohol absoluto.

La reactividad del haluro de alquilo es importante y los mejores resultados se obtienen con haluros reactivos como los haluros de bencilo y de alilo y el bromoacetato de etilo.

La reacción entre el acetoacetato de etilo y el cloruro de bencilo, por ejemplo, conduce con excelentes rendimientos a los productos mono y di-benzoilados.

Otro ejemplo análogo lo tenemos en la reacción del éster etílico del ácido ciclopentan-2-carboxílico con el bromoacetato de etilo.



Es también posible la introducción de restos alquílicos en los ésteres de los ácidos arilacéticos y dialquilacéticos, sustitución que no es factible por otros medios. No es necesario enumerar la cantidad de reacciones que se han efectuado en nuestro laboratorio con el auxilio de este reactivo, pero queremos señalar a la atención del lector un hecho que creemos de interés teórico; se trata de la circunstancia de que a pesar de contar el reactivo con un 15 % de agua no produce hidrólisis apreciable en la unión éster.

El único caso en que las predicciones no se confirmaron es la condensación de Claisen. No es posible catalizar con el complejo la condensación de ésteres entre sí o de un éster con una cetona, ni tampoco ciclar el adipato de etilo para obtener el éster etílico del ácido-ciclo-pentan-2-carboxílico,

pero una vez más es interesante señalar que aun después de un calentamiento prolongado es posible recuperar al éster inalterado.

Pensamos que estas páginas darán al lector la impresión de que está abierta una serie vastísima de nuevos compuestos y de nuevos tipos de compuestos.

Aparte de las aplicaciones prácticas de algunos de ellos creemos que el valor del método reside en su extrema simplicidad y en que permitirá sintetizar los componentes de las series homólogas y en las cuales la influencia del sustituyente en las propiedades químicas y físicas podrán ser estudiadas sistemáticamente.

Tal afirmación resulta cierta, por ejemplo, en la nueva serie de derivados diénicos en lo que a su polimerización se refiere.

También es posible efectuar en estas series, con la aplicación de los métodos físicos modernos, estudios que resolverán cuestiones de naturaleza teórica.

N. del T. — A título ilustrativo adjuntamos una tabla de los puntos de ebullición de algunos acetales y de éteres dialquílicos del etilenglicol:

Acetales

Aldehído	Alcohol	P. E.
Metanal	Metanol	42-44°
»	Etanol	87°-89°
»	n-Propanol	137°-140°
»	iso-Propanol	121°
»	n-Butanol	181°
»	iso-Butanol	164°
»	n-Amílico	219°
Etanal	Metanol	64°
»	Etanol	102°-104°
»	n-Propanol	147°
»	n-Butanol	187°
»	n-Amílico	222°
Propanal	Etanol	124°
Benzaldehído	Metanol	198°-199°
»	Etanol	220°-222°
»	iso-Amílico	292°
Hexahidrobencaldehído	Metanol	183°
»	Etanol	115°-117° (1)

(1) a 20 mm Hg.

Dialquil éteres del etilen glicol

Nombre	P. E.
Dimetil etilen glicol	82°-83
Dietyl etilen glicol	123°-124°
di-n-Propil etilen glicol	159°-160°
di-iso-Butil etilen glicol	181°

BIBLIOGRAFIA

1. E. BERGMANN. — «The Chemistry of Acetylene and Related Compounds». (New York, 1948).
2. FAVORSKY, J. — *Gen. Chem.*, **32**, 356, 632 (1902); *Bull. Acad. Sci., U. R. S. S., Classe sci. chim.*, 181 (1940) (*C. A.*, **37**, 3146 (1943)).
3. ZELTNER y GENAS. — British Patent 544.221 (1942); U. S. Patent 2.345.170 (1944) (*C. A.*, **38**, 4273 (1944)).
CH. WEIZMANN. — British Patents 573.527 (1945); 580.921 (1946); 580.922 (1946). (*C. A.*, **41**, 2429, 2066 (1947)).

4. CH. WEIZMANN. — U. S. Patent 2.381.148 (1945). (*C. A.*, 40, 346 (1946)).
5. NAZAREO. — *C. A.*, 33, 5682 (1939).
6. MC. GILL. — U. S. Patent 2.198.172 (1949). (*C. A.*, 34, 5463 (1940)).
7. Véase, por ejemplo:
RUPE y KAMBLI. — *Helv. Chim. Acta*, 9, 672 (1926).
FISCHER y LOEWENBERG. — *Ann.*, 475, 183 (1929)).
HURD y CHRIST. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 118 (1937).
8. FISCHER y LOEWENBERG. — *Ann.*, 494, 263 (1932).
BERNHAEUER y WELDMAN. — *Biochem. Z.*, 249, 199 (1932).
9. EULER y KLUSMANN. — *Chem. Zentralbl.*, 1932, II, 2201.
FISCHER y MARSHALL. — *Ber.*, 64, 2825 (1931).
10. CAROTHERS y colaboradores. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 4071 (1932); 55, 1624 (1933).
11. ZOOF, AKOPYAN y POLYUTA. — *C. A.*, 35, 5858 (1941).
DUPONT. — *Compt. Rend.*, 150, 1523 (1910); *Ann. Chim.*, 30, 529 (1913).
KRESHINSKY. — *Ber.*, 59, 1930 (1926).
12. SALKIND. — *C. A.*, 8, 1429 (1914); 18, 2327 (1924); 31, 1012 (1937).
KUHN y WALLENFELS. — *Ber.*, 71, 1889 (1939).
DUPONT. — *Compt. Rend.*, 154, 1623 (1913).
13. DUPONT. — *Compt. Rend.*, 152, 197 (1911); *Ann. Chim.*, 30, 512 (1913).
MITCHELL y MARVEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 4276 (1933).
- BUTZ y colaboradores. — *J. Org. Chem.*, 5, 379 (1940).
14. SALKIND. — *Ber.*, 56, 187 (1923); *C. A.*, 17, 3477 (1923);
BEILSTEIN. — Vol. XVII, pág. 16.
15. BLUMQUIST y MARVEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1655 (1933).
DUPONT. — *Compt. Rend.*, 152, 1486 (1911); 153, 275 (1911). *Ann. Chim.* 30, 535 (1913).
HENECKA. — *C. A.*, 31, 5792 (1937).
16. E. BERGMANN y E. ZINKIN. — Resultados no publicados.
17. CH. WEIZMANN, E. BERGMANN y SULZBACHER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1189 (1948).
18. Véase, por ejemplo:
BRESSANIN y SERGE. — *Gazz. chim. ital.*, 41, I, 671 (1911).
19. CH. WEIZMANN, SULZBACHER y E. BERGMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 1153 (1948).
20. CH. WEIZMANN, E. BERGMANN y SULZBACHER. — En prensa (1949).
21. CH. WEIZMANN. — British Patent 594.182 (*C. A.* 42, 1936 (1948)); U. S. Patent 2.472.135.
22. CH. WEIZMANN. — British Patent 582.191 (*C. A.*, 41, 2436 (1947); U. S. Patent 2.474.175.

DR. ERNST DAVID BERGMANN
SCIENTIFIC DIRECTOR
WEIZMANN INSTITUTE OF SCIENCE
REHOVOT P. O. B. 26
ISRAEL

— ☆ —

Comentarios de Libros

Laboratory and Workshop Notes. — A Selection reprinted from the Journal of Scientific Instruments. Compilados y editados por RUTH LANG (de The Institute of Physics) Londres.

Este libro, publicado por la editorial Arnold, constituye una eficaz ayuda para todo aquel que trabaje en laboratorios científicos o técnicos, y aun en talleres, especialmente en nuestro medio, en que es frecuente la falta de instrumental apropiado y herramientas útiles.

La sola enunciación de los títulos en que se agrupan los 181 artículos reimpresos, ya dará al lector una idea del

interés que despierta su lectura:

- 1º Herramientas
- 2º Agarraderas, soportes y agitadores
- 3º Soldaduras
- 4º Técnica de manipulación de vidrio y plateado
- 5º Técnicas y dispositivos de vacío y presión
- 6º Técnicas y dispositivos eléctricos y magnéticos
- 7º Técnicas y dispositivos ópticos
- 8º Dispositivos para líquidos y gases.

J. T. D.

UN POCO DE HISTORIA DE LA TERMODINAMICA

ALGUNOS ASPECTOS DE LA OBRA CIENTIFICA DE CLAUSIUS

JUAN T. D'ALESSIO

El objeto de la presente nota es hacer conocer al alumno algunos aspectos de la obra científica de uno de los fundadores de la termodinámica: R. Clausius. La creación científica, a través de los obligados resúmenes de los textos, pierde profundidad y relieve, y el hábito del espíritu creador palidece o se esfuma. Esta revista, comprendiendo el valor cultural y formativo de la lectura de memorias originales, publica con frecuencia aquellas que han jalonado la historia del conocimiento humano, con comentarios y aclaraciones, para facilitar su comprensión.

§ 1. — Cuando se estudia la termodinámica se tiene la impresión de hallarse ante una ciencia sólidamente fundada, con hipótesis claras y simples tomadas directamente de la experiencia y con deducciones tan lógicas y rigurosas que sus conclusiones deben ser universalmente aceptadas, por lo menos dentro de los límites precisos que se fijan en las demostraciones; y en efecto, la termodinámica y la mecánica son, probablemente, las ciencias más perfectamente elaboradas. Por extensión podría suponerse que cuando se descubrieron los principios fundamentales de la termodinámica, fueron aceptados de inmediato por los hombres de ciencia de la época. Esta suposición está lejos de la realidad: la lectura de los trabajos científicos de crítica y los comentarios que motivaron cada uno de estos descubrimientos, demuestran, precisamente, lo contrario. Cada una de las ideas nuevas debió abrirse camino paso a paso y someterse a duras pruebas antes de imponerse como verdad universal.

La oposición a aceptar el primer principio es fácilmente comprensible, puesto que debía reemplazar la vieja teoría del calórico, por la nueva de la equivalencia entre el calor y el trabajo. Pero tampoco el segundo principio escapó a severas críticas, aún de hombres de la categoría de Hirn, Rankine y William Thompson que, por otra parte, aportaron valiosísimas contribuciones a la termodinámica.

Clausius, en su libro «Sobre la teoría mecánica del calor»⁽¹⁾, publicado en Bonn en 1875, resume sus trabajos teóricos sobre termodinámica aparecidos en las revistas científicas a partir de 1850⁽²⁾.

En el último capítulo de este libro expone las principales objeciones que se formularon a sus investigaciones, y los argumentos que esgrimió para refutarlas.

De entre estas críticas, de singular interés, hemos extraído, por razones de brevedad, sólo una que se vincula a un punto de fundamental importancia para la comprensión de los conceptos básicos de esta ciencia: la distinción neta entre dos tipos de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, uno de los cuales se integra por los métodos usuales, y otro en que la integración carece de sentido, a menos que se establezca una condición entre las variables.

(1) Nombre primitivo de la termodinámica.

(2) Por la claridad de exposición este libro puede servir aun hoy como excelente texto de termodinámica. En la biblioteca de la F. de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales se halla la traducción al inglés de W. Browne (1879).

Hemos agregado más adelante parte de la *Introducción matemática* del citado libro de Clausius.

En 1858 el profesor de matemáticas G. Decher publicó en «*Politechnischer Journal's Dingler*» un trabajo titulado «Sobre la naturaleza del calor», calificando los desarrollos matemáticos de Clausius correspondientes a las investigaciones realizadas entre 1850 y 1854, como «un abuso de análisis y chapucería, sin sentido». Dice el propio Clausius:

«Decher transcribe las ecuaciones y principios que yo he formulado, con dobles signos de admiración y finalmente, después de pretender haber probado con gran satisfacción que mis resultados son insostenibles, termina así:

«¡Estas son las bases en que reposan los principios fundamentales de la nueva teoría del calor y que deben estar de acuerdo con la experiencia! Se ve claramente que el famoso trabajo de Herr Clausius en que se apoya la fundamentación *segunda* que él y otros físicos célebres han construido, no es más que una nuez en malas condiciones⁽¹⁾ que parece buena por fuera, pero que en realidad no contiene nada».

De la segunda mitad del trabajo de Clausius de 1850 que contiene el segundo principio de la termodinámica, Decher anota:

«Después de haber demolido con argumentos sólidos la primera mitad del trabajo, no siento deseos de considerar la segunda, ni los trabajos siguientes». (!!).

«Examinando más estrechamente las objeciones de Decher a mis investigaciones matemáticas —dice Clausius— se ve que provienen de la falta de comprensión de las ecuaciones diferenciales que formulo en ese trabajo. Estas ecuaciones no son integrables, en general, salvo que se establezca alguna otra relación entre las variables⁽²⁾. Decher ha tratado en todo momento las cantidades correspondientes a estas ecuaciones diferenciales —las cantidades de calor que toma un cuerpo al pasar de un cierto estado a otro— como determinadas por las variables que fijan el estado del cuerpo».

Después de transcribir la ecuación de Clausius para gases ideales (ecuación [15] del § 4):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v = A \frac{R}{v} \quad [1]$$

(1) «Rotten nut».

(2) Véase la parte matemática, en la pág. 103.

en que A es el equivalente calórico de la unidad de trabajo ⁽¹⁾, dice Decher:

« En la ecuación [1], $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t$ y $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_v$ son los coeficientes diferenciales de una función conocida de v y t (es decir Q), y están por lo tanto completamente determinados, de cualquier forma que se proceda, y cualquiera sea la relación que se suponga existir entre t y v , el segundo miembro es siempre igual a cero ».

Como R no es cero ni v infinito, esto significa que A es cero; o sea que no existe un equivalente calórico del trabajo. A partir de este resultado erróneo de Decher (como se probará más adelante) se explica que todo el resto del trabajo de Clausius le parezca falso o sin sentido.

« Este concepto erróneo, sostenido por un profesor de matemáticas —dice Clausius— me ha convencido de que a pesar de haber sido estudiadas las ecuaciones diferenciales de esta clase, con mucha anterioridad, por Monge ⁽²⁾, no son tan generalmente conocidas como yo suponía. Correspondientemente, al replicar a Decher —después de una breve aclaración sobre otros puntos de su objeción— he tratado más ampliamente el tema, y he dado una explicación matemática que conceptúo suficiente para evitar cualquier error en el futuro. La he agregado después como introducción matemática de mis trabajos; y su parte esencial constituye la *Introducción matemática del presente libro* ».

Para la mejor comprensión de los errores de la objeción de Decher y la réplica de Clausius, reproduciremos la mayor parte de dicha parte matemática. En los textos de Análisis matemático, el aspecto vinculado a la física del problema que aquí se expone, no está tratado con la meticulosidad con que lo hace Clausius. Esta parte la utilizaremos, además, como introducción para un trabajo sobre la fundamentación moderna de la termodinámica, la cual tiene íntima vinculación con este problema (véase la nota ⁽¹⁾ de la página 111).

Introducción matemática del libro de Clausius

§ 2. — Sea ds un elemento de arco en el espacio, y S la componente, en la dirección de ds , de la fuerza que actúa sobre un punto p . El trabajo dw realizado durante el desplazamiento ds es:

$$dw = S ds \quad [1]$$

« Si P es la fuerza total que actúa sobre el punto p , y Φ el ángulo que forma la dirección de esta fuerza con la del desplazamiento en dicho punto, será:

$$S = P \cos \Phi$$

« Entonces por [1], tendremos:

$$dw = P \cos \Phi ds$$

« Es conveniente, para el cálculo, utilizar coordenadas rectangulares x e y , y considerar las proyec-

⁽¹⁾ Es decir, el inverso de J , el equivalente mecánico del calor.

⁽²⁾ Gaspar Monge, matemático francés (1746-1818).

ciones dx y dy del elemento de arco ds , y las componentes X e Y de la fuerza según estos ejes ».

« Para simplificar supondremos que el movimiento se realiza en el plano xy .

« Si a y b son los cosenos de los ángulos que la dirección de la fuerza P forma con x e y respectivamente, tendremos:

$$X = aP; \quad Y = bP$$

« Por otra parte, si α y β son los cosenos de los ángulos que forma con los ejes la dirección del desplazamiento ds , tendremos:

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds$$

« De estas ecuaciones obtenemos:

$$X dx + Y dy = (a\alpha + b\beta) P ds$$

« Pero:

$$a\alpha + b\beta = \cos \Phi$$

siendo Φ el ángulo entre la dirección de la fuerza y la del desplazamiento; de aquí resulta:

$$X dx + Y dy = \cos \Phi P ds$$

y por lo tanto, por la ecuación [2],

$$dw = X dx + Y dy \quad [3]$$

« Esta es la ecuación para el trabajo elemental en un desplazamiento infinitamente pequeño; debemos integrarla para obtener el trabajo en un desplazamiento finito ⁽¹⁾ ».

Integración de la ecuación diferencial del trabajo

§ 3. — « En la integración de una ecuación diferencial de la forma de la ecuación [3], en la cual X e Y son funciones de x e y , y que, por lo tanto, podemos escribir en la forma:

$$dw = \Phi(xy) dx + \psi(xy) dy \quad [3a]$$

debe establecerse una distinción que es de gran importancia, no sólo en este caso particular, sino también en otras ecuaciones que se presentan en la teoría mecánica del calor; por esto las estudiaremos con alguna extensión, de modo que en el futuro bastará referirse a este capítulo ».

« Según la naturaleza de las funciones $\Phi(xy)$ y $\psi(xy)$, las ecuaciones diferenciales de la forma [3] se agrupan en dos clases que difieren ampliamente por la forma cómo se las integra y por los resultados que se obtienen ».

« A la primera clase corresponde el caso en que X e Y cumplen la siguiente condición:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad [4]$$

« Le segunda clase comprende todos los casos en que no se cumple esta condición.

« Si se cumple la condición [4], la expresión del segundo miembro de la ecuación [3] o [3a] resul-

⁽¹⁾ Expresiones de este tipo se las denomina ecuaciones diferenciales pfaffianas.

ta inmediatamente integrable; porque es la diferencial total de alguna función de x e y , en que estas variables pueden considerarse independientes. Esta diferencial total está formada por las ecuaciones ⁽¹⁾:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial x} = X, \quad \frac{\partial F(xy)}{\partial y} = Y.$$

« Al integrar se obtiene una ecuación de la forma

$$w = F(xy) + \text{const} \quad [5]$$

« Si la condición [4] no se cumple, el segundo miembro de la ecuación [3] no es integrable; y por lo tanto w no puede expresarse como función de x e y , consideradas éstas como variables independientes; porque si escribimos $W = F(xy)$, tendremos:

$$X = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial F(xy)}{\partial x},$$

$$Y = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial F(xy)}{\partial y},$$

de lo cual se deduce que

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_x = \frac{\partial^2 F(xy)}{\partial x \partial y},$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_y = \frac{\partial^2 F(xy)}{\partial y \partial x}.$$

« Pero, como en una función de dos variables independientes el orden de diferenciación es indiferente ⁽²⁾, podemos escribir:

$$\frac{\partial^2 F(xy)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(xy)}{\partial y \partial x};$$

de lo cual se deduce que $\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$ es decir, se cumple la condición [4] para las funciones X e Y ; lo cual está en contra de la hipótesis.

« En este caso, entonces, la integración es imposible, en tanto x e y se las considere variables independientes. En cambio si suponemos que se cumple cualquier relación entre x e y , de modo que pueda expresarse una como función de la otra, la integración resulta también posible, en este caso. Porque, si escribimos:

$$f(xy) = 0 \quad [6]$$

en que f expresa cualquier función que las ligue, entonces, por medio de esta ecuación podemos eliminar una de las variables y su diferencial (por ejemplo y y dy) de la ecuación diferencial. (La forma general que se ha dado a la ecuación [6] comprende, por supuesto, el caso especial en que

⁽¹⁾ Algunos autores, y entre ellos Clausius, llaman coeficientes diferenciales parciales a estas derivadas parciales.

⁽²⁾ Si, además, X e Y son diferenciables en el punto (x, y) (Teorema de Young); o bien si existen $\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}$ y $\frac{\partial F(y, x)}{\partial x}$

en las proximidades del punto (x, y) , y si $\frac{\partial^2 F(xy)}{\partial x \partial y}$ es continua en el punto (xy) (Teorema de Schwarz) (Véase LA VALLEE POUSSIN: «Cours d'Analyse, Vol. I, p. 118). (J. T. D.).

se mantiene constante una de las variables; su diferencial en este caso es cero, y la variable misma aparece únicamente como una parte del coeficiente constante). Supongamos que y sea la variable que se elimina, la ecuación [3] toma la forma $dw = \varphi(x)dx$, la cual es una ecuación diferencial simple, y da por integración una ecuación de la forma:

$$w = F(x) + \text{const.} \quad [7]$$

« Puede considerarse que las dos ecuaciones [6] y [7] forman juntas una solución de la ecuación diferencial. Como la forma de la función $f(xy)$ puede ser cualquiera, es evidente que el número de soluciones que puede obtenerse es infinito.

« La forma de la ecuación [7] puede modificarse. Por ejemplo, si expresamos x como función de y por medio de la ecuación [6] y eliminamos x y dx de la ecuación diferencial, aquélla tomará la forma

$$dw = \Phi_1(y) dy,$$

y al integrar obtenemos la ecuación

$$w = F_1(y) + \text{const.} \quad [7a]$$

« Esta misma ecuación puede obtenerse de la ecuación [7] sustituyendo y por el valor, en función de x que se obtiene mediante la ecuación [6]. O bien, en vez de eliminar completamente x de la [7], podemos preferir una eliminación parcial. Porque si la función $F(x)$ contiene a x varias veces en diferentes términos, (y si esto no ocurre en la forma original de la ecuación, puede fácilmente introducirse, reemplazando x por una expresión tal como $(1-a)x + ax$, o bien $\frac{x^{n+1}}{x^n}$ etc.) es posible

entonces sustituir y por x en alguna de estas expresiones, y mantener x en otras. En este caso la expresión toma la forma:

$$w = F_2(x, y) + \text{const.} \quad [7b]$$

que es una forma más general, conteniendo a las otras dos como casos particulares. Debe entenderse, por supuesto, que las tres ecuaciones [7], [7a] y [7b], cada una de las cuales sólo tiene sentido si se la combina con la ecuación [6], no son soluciones diferentes, sino diferentes expresiones de una y la misma solución de la ecuación diferencial.

« En lugar de la ecuación [6], podemos también emplear, para integrar la ecuación diferencial [3], la otra ecuación de forma menos simple, la cual, además de las variables x e y contiene también w , y puede ser además ella misma, una ecuación diferencial; la forma más simple basta, sin embargo, para nuestro propósito actual, y, salvo esta restricción, podemos resumir los resultados de este capítulo, como sigue.

« Cuando se cumple la condición de inmediata integrabilidad, expresada por la ecuación [4], podemos obtener directamente una integral de la forma:

$$w = F(x, y) + \text{const.} \quad [A]$$

« Cuando no se cumple esta condición, debemos suponer alguna relación entre las variables, para

hacer posible la integración; y obtenemos un sistema de dos ecuaciones de la siguiente forma:

$$\left. \begin{aligned} f(x, y) &= 0 \\ w &= F(x, y) + \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad [B]$$

en el cual la forma de la función F depende, no sólo de la forma de la ecuación diferencial original, sino también de la función f , que puede elegirse a voluntad.

Interpretación geométrica de los resultados anteriores, y observaciones sobre los coeficientes diferenciales parciales.

§ 3. — «La importante diferencia entre los resultados que se obtienen en los dos casos que se acaban de mencionar, resulta más clara desde el punto de vista geométrico. Supondremos para ello, por razones de simplicidad, que la función $F(x, y)$ en la ecuación [A] tiene un único valor en cualquier punto del plano de coordenadas. Supondremos, además, que en el movimiento del punto p se conocen sus posiciones inicial y final, y están dadas por las coordenadas x_0, y_0 y x_1, y_1 respectivamente. Entonces, en el primer caso hallamos una expresión para el trabajo que realiza la fuerza sin necesidad de conocer el verdadero camino que atraviesa. Porque es evidente que este trabajo debe expresarse, de acuerdo con la condición [A], por la diferencia $F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0)$. Así, en tanto el punto móvil puede pasar de una posición a otra por caminos muy diferentes, el trabajo que realiza la fuerza es totalmente independiente del camino, y se conoce por completo cuando se dan las posiciones inicial y final.

«El segundo caso es diferente. En el sistema de ecuaciones [B], que pertenece a este caso, la primera ecuación debe considerarse como la ecuación de una curva; y (como la forma de la segunda depende de ésta) la relación entre ellas puede expresarse geoméricamente diciendo que el trabajo que realiza la fuerza durante el movimiento del punto p , puede determinarse cuando se conoce toda la curva a lo largo de la cual se mueve el punto. Si se conocen las posiciones inicial y final, la primera ecuación debe elegirse de modo que la curva correspondiente pase por estos dos puntos; pero el número de tales curvas posibles es infinito, y correspondiente, a pesar de la coincidencia de sus extremidades, darán un infinito número de posibles cantidades de trabajo para el movimiento del punto.

«Supongamos que el punto p describa una curva cerrada (ciclo) de modo que coincidan las posiciones inicial y final, es decir, que las coordenadas x_1, y_1 , tengan el mismo valor que x_0, y_0 ; entonces, en el primer caso, el trabajo es nulo; en el segundo caso no es necesariamente cero, sino que puede tomar cualquier valor positivo o negativo.

Este segundo caso muestra también que una cantidad que no puede expresarse como función de x e y (considerados variables independientes) puede, no obstante, tener coeficientes diferenciales, según x e y , expresados como funciones de estas variables.

Porque es evidente que, en el estricto sentido de la palabra, las componentes X e Y deben llamarse los coeficientes diferenciales del trabajo w , respecto de x y de y : puesto que cuando x aumenta en dx manteniéndose y constante, el trabajo aumenta en Xdx ; y cuando y crece en dy , a x constante, el trabajo aumenta en Ydy . Por lo tanto, sea que w pueda expresarse como función de x e y ⁽¹⁾, o que esté únicamente determinado cuando se conoce el camino que recorre el punto móvil ⁽²⁾, podemos siempre emplear la notación ordinaria para los coeficientes diferenciales parciales de w , y escribir

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y &= X \\ \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x &= Y \end{aligned} \right\} \quad [8] \gg$$

«Usando esta notación, podemos escribir la condición [4], la cual, según que se la cumpla o no determina la diferencia entre las dos maneras de integrar la ecuación diferencial, en la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \quad [9] \gg$$

«Podemos, por lo tanto decir que la diferencia de comportamiento de w depende del hecho que la expresión

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \quad [10] \gg$$

sea nula o tenga un valor finito».

§ 4. — Como ejemplos de sistemas de fuerzas que cumplen la condición [4] es decir, pertenecen al primer caso, podemos citar: las fuerzas electrostáticas y magnéticas; las fuerzas mecánicas que admiten función potencial, etc.

Del segundo caso, las fuerzas que no dependen solamente de la posición del punto p , sino también de la velocidad, como la resistencia que se opone al movimiento de un cuerpo en el aire o en el agua; o la fuerza electromagnética que actúa sobre un electrón en un campo electromagnético, etc.

La termodinámica nos ofrece ejemplos de ambos casos y la distinción neta entre ellos es de primordial importancia para su comprensión.

La energía interna y la entropía cumplen la condición [4]. Habitualmente se lo indica con las siguientes expresiones, que son equivalentes a ésta:

a) La energía interna (o la entropía) de un sistema es función de las variables que definen su estado.

b) La variación de energía interna (o entropía) de un sistema sólo depende de los estados inicial y final y no del camino seguido para pasar de un estado a otro.

c) Para la energía interna: Es posible asignar a cada estado de un sistema, un cierto valor de una función U de tal modo que la suma ($Q + A$) del calor absorbido y el trabajo realizado por las

(1) Primer caso.

(2) Segundo caso.

fuerzas exteriores es una constante, independiente del camino recorrido, e igual al aumento de la función U .

Para la entropía: Es posible asignar a cada estado de un sistema un cierto valor de una función S , de modo que la suma $\Sigma \frac{Q}{T}$ para toda transformación reversible, sólo dependa de los estados inicial y final del sistema, y no del camino que éste recorra al pasar de uno a otro estado; y es igual al aumento de S .

d) Para la energía interna: En todo ciclo la suma $\Sigma(Q + A)$ es nula.

Para la entropía: En todo ciclo reversible, la suma $\Sigma \frac{T}{Q}$ es nula.

e) En una transformación infinitamente pequeña: dU (o dS) es la diferencial exacta de una cierta función U (o S) de las variables que determinan el estado del sistema (o de las variables de estado).

La energía libre de Helmholtz, el potencial termodinámico de Gibbs, la entalpía, son funciones que, en las condiciones en que se han definido, tienen las mismas propiedades que la energía interna y la entropía. La búsqueda de funciones de este tipo es un capítulo sumamente importante de la físico-matemática, al cual Caratheodory ha contribuido con un importante teorema⁽¹⁾.

La cantidad de calor que absorbe un sistema al pasar de un estado a otro no está definida, en general, por dichos estados, sino que depende de la forma en que es pase de uno al otro; o bien, que en un ciclo cerrado la cantidad de calor puede ser distinta de cero. En efecto, en la expansión isotérmica de un gas ideal según se realice: a) sin trabajo exterior; b) en forma reversible o c) venciendo presiones menores que la del gas, la cantidad de calor es diferente. En a) la cantidad de calor que absorbe el gas del exterior es cero (experiencia de Joule Thompson); en b) vale:

$$A \int_1^2 p dv$$

(1) Las expresiones pfaffianas $dQ = Xdx + Ydy$ que pertenecen al segundo caso, pueden transformárlas en diferenciales exactas dividiéndolas por una cierta función, llamada *denominador integrante*. Es fácil demostrar que para el caso de una función de dos variables existe siempre denominador integrante. (Véase, p. ej., S. Chandrasekhar, *An Introduction to the study of stellar structure*, University, Chicago Press, 1939). En el caso de funciones de tres variables: $dQ = Xdx + Ydy + Zdz$, no siempre existen denominadores integrantes. Caratheodory ha mostrado cuáles son las condiciones para que tal cosa ocurra: Si en las vecindades de un cierto punto $P(x, y, z)$ hay otros puntos desde los cuales no se puede llegar al primero siguiendo una curva sobre la superficie $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$, que es solución de la ecuación diferencial $dQ = Xdx + Ydy + Zdz = 0$, entonces la expresión pfaffiana $dQ = Xdx + Ydy + Zdz$ admite denominador integrante.

Mediante este teorema de Caratheodory el segundo principio de la termodinámica adquiere un carácter más general que la manera habitual de enunciarlo, y para la definición de temperatura absoluta no se requieren ciclos ni máquinas ideales. En un trabajo próximo nos ocuparemos de este tema.

y en c) se obtienen valores intermedios entre estos dos.

Es ilustrativo obtener analíticamente esta característica de Q para los gases ideales, lo cual equivale a comprobar que la diferencia similar a la expresada por la ecuación [10] es distinta de cero⁽¹⁾.

Escribamos:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v dt + \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t dv \quad (11)$$

Se trata de calcular la diferencia

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t \quad (12)$$

Calculemos primero $\left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v$. Si la transformación se realiza a volumen constante, por el primer principio es:

$$dU = (dQ)_v$$

Dividiendo por dt :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v$$

Derivemos con respecto a v :

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v \quad (12)$$

El primer miembro de la [12] puede escribirse en la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t$$

porque es indistinto el orden de derivación. Pero $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t$ en un gas ideal es cero, porque la energía interna no depende del volumen (Ley de Joule). Por lo tanto:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v = 0 \quad (13)$$

Por lo tanto el primer término de la [12] es nulo. Calculemos ahora el segundo. De la expresión del primer principio:

$$U = Q + A p dv$$

A = equivalente térmico del trabajo⁽³⁾.

Derivando respecto de v a t constante se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t + A p$$

El primer miembro es nulo por la ley de Joule; luego:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t = - A p$$

(1) Esta demostración está basada en la nota de la página 65 de la Termodinámica de Planck.

(2) Con la ecuación [11] no expresamos que dQ es la diferencial de Q .

(3) Se ha puesto explícitamente A , el equivalente térmico del trabajo, en la expresión del primer principio, para que la ecuación final coincida con la citada por Clausius en el texto (ecuación I). Habitualmente se lo suprime por sobrentendérselo.

Derivando respecto a t :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t = -A \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \quad [14]$$

Calculemos la derivada parcial del segundo miembro de esta ecuación.

De la ecuación general de los gases ideales:

$$pv = RT,$$

se obtiene derivando con respecto a t , a volumen constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

Llevemos este valor multiplicado por A , a la [12], recordando que el primer término es cero; obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t = \frac{AR}{v} \quad [15]$$

es decir, el valor de esta diferencia es distinta de cero, lo cual prueba lo que nos proponíamos, es decir, que para la cantidad de calor no se cumple una condición análoga a la expresada por la ecuación [4]; dQ no es por lo tanto, la diferencial de una cierta función de las variables de estado p y v . Se ve ahora, claramente, cuál fué el error de Decher al analizar las investigaciones de Clausius: suponer que dQ es una diferencial exacta y que, por lo tanto, el 2º miembro de la [15] o la [I] del § 1 es en todos los casos nulo (1).

Planck, para evitar que se incurra en errores semejantes, utiliza el símbolo Q o q , sin anteponerle d ó δ , aunque se trate de una cantidad de calor infinitamente pequeña.

(1) En su réplica, Clausius pudo haberle dicho finalmente al profesor Decher lo que Wagner a un príncipe que, al organizar un festival musical, pretendió cortar parte de su obra *Rienzi*: « Cuando mi nombre esté escrito en el mármol, del suyo sólo quedará el recuerdo de esta discusión ».

REACCIONES NUCLEARES

TEOFILO ISNARDI

§ 1. - El descubrimiento. Tipo de una reacción nuclear.

LAS reacciones nucleares, impropriamente llamadas trasmutaciones artificiales, fueron descubiertas por Rutherford en 1919, bombardeando nitrógeno gaseoso con partículas alfa (α). Se observó la emisión de protones, de gran alcance en aire (hasta 60 cm), que entonces se denominaban partículas H. El método utilizado para detectarlas fué el de escintilaciones. Estas son mucho más débiles en el caso de protones que de partículas α , lo que permitía diferenciarlas. Además, los protones son proyectados en todas direcciones (aunque con diversos alcances), como lo mostraron observaciones hechas a 90° del haz incidente de partículas α , y aun en sentido opuesto de éstas (observación retrógrada) con las cuales se confirmaron los primeros resultados.

Para interpretarlos, recordemos que cada núcleo estable se caracteriza por dos números, a saber: su *número atómico* Z , que es el orden en la tabla periódica del elemento a que pertenece el núcleo; y su *número de masa* A , que es el número entero más próximo al peso atómico M del correspondiente *isotopo* (o del núcleo), no al peso atómico medio.

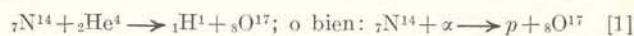
Se admite actualmente, sin prueba concluyente, que cada núcleo está formado por Z protones y ($A-Z$) neutrones. Su carga eléctrica es, pues, de Z cargas elementales positivas, lo que ha sido experimentalmente comprobado en algunos casos. Como el átomo en estado normal es eléctricamente

neutro, se admite que su « atmósfera » contiene Z electrones, distribuidos en diversas « capas »: K, L, M, etc., de energías definidas para cada átomo.

Un núcleo (o átomo) se simboliza genéricamente: ${}_ZM^A$.

En cada caso particular Z y A se sustituyen por los respectivos valores; pero M se reemplaza por el símbolo químico del elemento (lo cual es una redundancia, porque este ya queda fijado por Z). Ejemplo: ${}_7N^{14}$ es el isotopo más abundante del nitrógeno; pero éste tiene otro, también estable: ${}_7N^{15}$. Las partículas H o protones son: $p = {}_1H^1$; los deuterones (núcleos de deuterio): $d = {}_1H^2$; los tritones: $t = {}_1H^3$; las partículas α (núcleos de helio): $\alpha = {}_2He^4$; etc. Conviene advertir que en todos estos casos se trata solamente de los *núcleos* respectivos.

En la reacción descubierta por Rutherford se produce un isotopo del oxígeno muy escaso (0,04 %) en las muestras naturales, el ${}_8O^{17}$. La reacción es por lo tanto:



Para llegar a esta conclusión fué necesario tomar miles de fotografías en cámara de Wilson (Blackett). En algunas de ellas aparecieron trazos bifurcados: desde luego el de la partícula alfa incidente; y como además, de las dos ramas de la bifurcación una debía ser de la partícula H y la otra la del núcleo resultante después del choque, se deduce que la partícula α fué captada, pues de lo contrario la trayectoria sería por lo menos tri-



Textos y útiles para las Escuelas Industriales, Facultad de Ingeniería Química y Facultad de Derecho. - Material para el Dibujo y las Artes Decorativas. - Manuales y libros técnicos.

OLEGARIO TEJEDOR

S. R. L.

PRIMERA LIBRERIA TECNICA DEL PAIS

ENVIOS CONTRARREMBOLSO. — CREDITOS. — PRECIOS

ESPECIALES A BIBLIOTECAS E INSTITUCIONES

COOPERADORAS



9 DE JULIO 3192

JUNIN 2785

T. E. 32795

SANTA FE

SCHELLHAS

DESDE 1887



OPTICA

FOTO

CINE

DIBUJO

INGENIERIA

QUIMICA

RAYOS X



SAN MARTIN 759

T. E. 21253 - ROSARIO

EL ESTABLECIMIENTO ÓPTICO MÁS ANTIGUO DE ROSARIO

CASA SABATÉ DURÁN

DEPORTES

Gran surtido de temporada en

FUTBOL, BASKETBOL, TENIS, TENIS CRIOLLO,

BOX, RUGBY, FRONTON, VOLLEY-BALL, etc.

Encontrará, Señor Deportista, los mejores artículos que se fabrican actualmente en el país, al mejor precio, que por su calidad no admiten competencia.

LA CASA DEL CLUB GRANDE Y DEL CHICO



Muchos años de experiencia



CREDITOS

SALTA 3040

T. E. 11415

ADHESION

Arrocera Barrancas S. R. L.

BARRANCAS

F. C. N. B. M.

HERRERA, EZCURRA & CIA

S. I. T. A.

SERVICIO INFORMACIÓN TÉCNICA ASESORA

9 DE JULIO 3626 - T.E.33451

SANTA FE (República Argentina)

Aparatos y equipos para la industria química — Plantas pilotos — Patentes — Traducciones —

Libros y revistas técnicas

Para cada industria una revista técnica — Representantes exclusivos de:

Química Industrial	Cement	Glass Industry
Ingeniería e Industria	Biological Abstracts	Corrosion Magazine
La Ingeniería	Ice Cream Field	Cereal Chemistry
Revista Diesel	Textile Industries	Civil Engineering
El Automóvil Americano	Voneers and Plywood	American Heart Journal
Nuestra Arquitectura	Wood Construction	Surgery
Casas y Jardines	Perfumery and Essential Oil	Dental Research
Industrial & Engineering	Record	Bacteriological Review
Chemistry	American Brewer	Journal of Geology
Chemical Abstracts	Food Research	Annals of Mathematics
Citrus Industry	Birdge World	Agricultural Chemicals
Sugar Journal	Architectural Forum	Jrl. of Nutrition
Ceramic Industry	Arquitectural Record	Life
Pulp and Paper	Dental Digest	Fortune
Modern Plastics	Jrl. of Allergy	Collier's
Petroleum Engineer	Jrl. of Urology	Look
The Foundry	Review of Modern Physics	Glamour
Oil and Soap	Rocks and Streets	Coronet
Refrigeration	Rocks and Minerals	Esquire

Patentes de Procesos Industriales — Métodos Standards de la A. S. T. M. para cada Industria —

Servicio de Folletos y Catálogos de Aparatos y Procesos de la Industria — Traducciones —

Servicio de Microfilm y Fotocopias de Artículos de Revistas y Libros Técnicos

Descuentos, sobre libros técnicos nacionales y de importación, del 5 al 20 % a estudiantes

PEDIDOS AL INTERIOR POR CONTRARREEMBOLSO

CURTIEMBRE



Actis Hnos. y Cia.

(SUCESTORES DE MIGUEL ACTIS)

**Especialidad en suelas - vaquetas
y cuero de potro**



ESCRITORIO: SANTA FE 147

T. E. Nº 6

CURTIEMBRE: CORRIENTES s/n.

SUNCHALES - F. C. N. G. B. M.

(PCIA. DE SANTA FE)

Weisburd y Cía. Ltda. S. A.

FABRICANTES DE EXTRACTO DE QUEBRACHO



ZORZAL: SOLUBLE EN AGUA CALIENTE

EZRILI: SOLUBLE EN AGUA FRIA



WEISBURD - PCIA. DE SANTIAGO DEL ESTERO - F. C. N. G. B.

CIENTIFICA Y TECNICA

INSTRUMENTALES Y APARATOS PARA LABORATORIO E INDUSTRIA

SAN LUIS 3326

AMERICANA

T. E. 19439

SANTA FE

Instrumental de vidrio en general — Aparatos científicos — Fabricaciones
especiales — Reparaciones y reformas de aparatos científicos

FABRICA CERAMICA

Alberdi S. A.



BALDOSAS - TEJAS - LADRILLOS



SANTA FE 882

ROSARIO

T. E. 22936

Salvador Macagno y Cía. Ltda.

SOCIEDAD ANONIMA

PRODUCTOS LACTEOS «MARYMIL»



Gdor. Crespo 2951

SANTA FE

Bonfanti Hnos.

INDUSTRIALES - IMPORTADORES

FABRICA Y REFINERIA DE ACEITES VEGETALES

SANTO TOME (Prov. SANTA FE)

TELÉFONOS: 1 - 113

SAMAYCO S. R. L.

Artículos para análisis de leche

Artículos para confort del hogar



SAN MARTIN 2723 — T. E. 16134

SANTA FE

“PINO”

S. A. QUIMICA AGRICOLA



INDUSTRIA ACETO-BUTILICA



Fábrica:

SAN LORENZO (Prov. SANTA FE)

F. C. N. MITRE

Administración:

SANTA FE N° 1047

ROSARIO

INGENIERIA - PROYECTOS - COSTOS - ASESORAMIENTOS

I N. T. A. G.

SANTA FE

INDUSTRIAL Y TECNICA ASESORA GENERAL

TALLERES BELGRANO (S. A.)

FÁBRICA ARGENTINA DE HERRAJES

ROSARIO

Casilla Correo 106

Administración:
SAN LORENZO 1064
T. E. 0241

Fábrica:
ALEM Y GALVEZ
T. E. 80041

Herrajes en general para Carpintería metálica
Obras y Carrocerías

Especialidad en bisagras, fichas, fallebas y
artículos para ferreterías - Fundición de
acero, hierro y bronce

AGENCIA DE VENTAS Y DEPOSITO:

BELGRANO 418 - T. E. 33 - 0447

BUENOS AIRES

MATERIAL para DIBUJO

COPIAS DE PLANOS



A. y M. Casasco & Cia.

S. R. L. — (Cap. m\$u 1.500.000)



ROSARIO

BUENOS AIRES

TALLERES METALURGICOS

E. JOSE CAVALLETTO e HIJOS

SOC. RESP. LTDA. — CAPITAL \$ 597.000.—



Fabricación de piezas y construcción de máquinas para todas las industrias. — Rectificación de cilindros y cigüeñales. — Fraguado y estampado de piezas de hierro dulce y acero

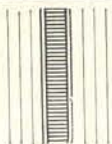


Existencia permanente de repuestos para
AUTOMOVILES — CAMIONES — TRACTORES — COSECHADORAS



TELEFONO 3198
con 10 aparatos internos

724 - ITALIA - 748
R O S A R I O



HIERROS

CAÑOS

CHAPAS

ACCESORIOS

ARMADURAS

BOMBAS PARA AGUA

TUBOS LISOS

Y

VARIOS

Hierca

Soc. Resp. Ltda.

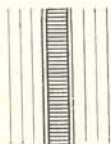
CAPITAL INTEGRADO \$ 800.000.—



MONTEVIDEO 3479

T. E. 98764

ROSARIO



ADHESION DE:

Ansaldi, Imperiale & Bovio S. R. L.

CAPITAL INTEGRADO \$ 2.000.000

SAN EDUARDO
F. C. N. G. S. M.

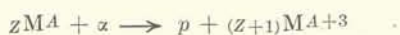
VENADO TUERTO
F. C. N. G. B. M.

AMENABAR
F. C. N. G. S. M.

ADHESION L. C.

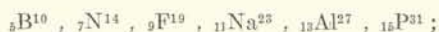
furecada (se agregaría la de la partícula α después del choque). Ahora bien: como la suma de los números atómicos Z y también la de los números de masa A deben ser respectivamente iguales en ambos miembros de la ecuación de la reacción (conservación de la cantidad de electricidad, cargas nucleares, y de la masa) la única posibilidad, si no se considera el otro componente muy escaso (0,38 %) del nitrógeno, es la ecuación ya escrita (I).

Esta ecuación es del « tipo »:



Más brevemente se dice que es del tipo: ($\alpha \rightarrow p$), pues esto es suficiente para deducir que el valor de Z aumenta en una unidad por efecto de la reacción (dos cargas positivas que aporta la partícula α captada, menos una que sustrae el protón emitido), y el número A aumenta en tres (cuatro unidades de masa que aporta α menos una que sustrae p).

Las investigaciones para descubrir reacciones del mismo tipo continuaron con métodos análogos en Cambridge y en Viena, durante años, con escasos resultados. En 1935 sólo seis (en quince años) eran seguras, y se obtenían bombardeando (con partículas α) los átomos:



otras siete eran probables, con lo cual se incluían todos los elementos livianos, entre el boro y el potasio, estos comprendidos, con excepción del carbono y del oxígeno, respecto de los cuales los resultados experimentales eran contradictorios. Se conocían además, en esa época, algunos otros tipos de reacciones nucleares (ver § 13, cuadro VI).

§ 2. - La radioactividad artificial.

El panorama cambió rápidamente en 1934 con el descubrimiento de los esposos Joliot-Curie de la *radioactividad artificial*, denominada también *radioactividad inducida*, en la literatura de idioma inglés (en castellano esta última denominación se aplica a los depósitos radioactivos producidos de la desintegración de las emanaciones, especialmente el radón). En el interín habían sido descubiertos: el *neutrón* (n), por Chadwick, partícula sin carga eléctrica, $Z = 0$, y número de masa $A = 1$ (${}_0n^1$); y el *positrón* (e^+) por Anderson, análogo al electrón pero con carga positiva ($Z = 1$, $A = 0$: ${}_1e^0$); el electrón es: $e^- = {}_{-1}e^0$ ambos en 1932. Se sabía ya, además, que el aluminio bombardeado con partículas α emite *positrones*.

En el curso de experimentos hechos para determinar la energía mínima de las partículas necesarias para excitar esta última emisión, los esposos Joliot-Curie observaron que *ella se produce sólo después de algunos minutos de irradiación* (bombardeo con las partículas α) *y continúa durante algún tiempo después de haber cesado la irradiación, disminuyendo paulatinamente*.

Este decrecimiento cumple la ley de las transmisiones radioactivas: la intensidad disminuye a

la mitad en 3 min. 33 seg (*período* de semi-desintegración, denominado « half-life » en la literatura inglesa; no confundirlo con « mean-life »: *vida media*).

Los positrones emitidos presentan un espectro continuo de energía (espectro β^+), análogo al espectro continuo β de los radioelementos naturales.

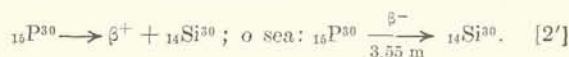
Químicamente se comprobó que la actividad correspondía a un isótopo del fósforo: disolución del aluminio en medio oxidante (agua regia); adición de fosfato de sodio, y precipitación con una sal de circonio, en medio débilmente ácido; la actividad — reconocida por su período — queda totalmente en el precipitado de *fosfato* de circonio. Esto demuestra, además, que se trata de una propiedad atómica (nuclear).

Se había, pues, descubierto una radioactividad de nuevo tipo (emisor β^+), *semi-artificialmente* producida (las partículas α utilizadas provenían de una fuente *natural*, de polonio), y atribuible a un producto de una reacción nuclear.

Admitiendo, como en los casos del párrafo anterior, la captura de la partícula α , Joliot-Curie propusieron la siguiente *reacción*, aun hoy aceptada:

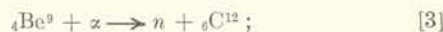


seguida de la *transmutación*:



La radioactividad (β^+) corresponde, pues, al fósforo 30. El Silicio 30, en que aquél se trasmuta, es estable y existe en las muestras naturales (3,05 %).

Tenemos aquí una reacción [2] de tipo ($\alpha \rightarrow n$). Por otra parte, una reacción del mismo tipo es la que condujo al descubrimiento del neutrón:

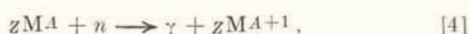


pero en este caso el núcleo obtenido, carbono 12, es estable.

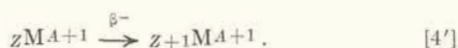
En los ocho meses siguientes a los primeros resultados de Joliot-Curie, setenta *radio-isótopos* fueron obtenidos en distintos laboratorios, y se conocen actualmente más de cuatrocientos, sin contar los producidos por fisión nuclear. La rapidez de este progreso, frente a la lentitud de las investigaciones citadas en el párrafo anterior proviene de lo siguiente. El *rendimiento* de las reacciones nucleares es generalmente muy pequeño, 10^{-6} , por ejemplo. Esto significa: de cada millón (10^6) de « proyectiles » sólo uno produce la reacción esperada; los restantes pierden su energía al atravesar la materia del « blanco » sin lograr el « impacto » con un núcleo, porque la probabilidad de tales impactos es muy pequeña, o emergen nuevamente del blanco (caso de los neutrones). Ahora bien: mientras las únicas fuentes de proyectiles fueron las naturales (partículas α), ni los métodos químicos ni los espectrográficos tenían sensibilidad suficiente para revelar las pequeñísimas cantidades de elementos formadas. Los métodos radioactivos (escintilaciones, contadores) son extremadamente más sensibles, (lo es aún el de la cámara de ionización), puesto que permiten revelar « de a uno »

los átomos trasmutados; pero solamente pueden aplicarse cuando el producto de la reacción es radioactivo. En tal caso, su identificación es relativamente sencilla, con los métodos extremadamente sensibles de la *radio-química*, según hemos visto en el ejemplo del radio-fósforo descubierto por los Joliot-Curie.

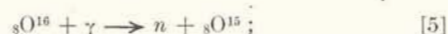
Poco después, en 1935, Fermi y sus discípulos realizaron una investigación sistemática de las reacciones nucleares producidas en la mayoría de los elementos estables por los neutrones de la fuente radón-berilio (reacción 3). El resultado general fué el siguiente: en casi todos los casos se produce una reacción con emisión de rayos γ ; el núcleo formado es un radio-isotopo del elemento bombardeado, que por ulterior emisión β^- se transforma en un isotopo, generalmente estable, del elemento de orden Z siguiente (por emisión de una carga negativa, la carga eléctrica positiva del núcleo aumenta en una unidad). Se tiene, pues, la siguiente reacción tipo ($n \rightarrow \gamma$):



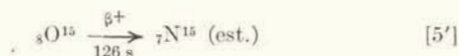
seguida de la trasmutación:



La reacción [4] se denomina de «*captura del neutrón*». Su recíproca, que consiste en la emisión de un neutrón por absorción de un fotón γ , fué descubierta posteriormente y es uno de los casos, tipo ($\gamma \rightarrow n$), de las denominadas de «*fotodesintegración*». Por ejemplo:



este último es β^+ emisor, y por tanto sigue la trasmutación:



El progreso en todo este capítulo se aceleró aun más con la aplicación de dispositivos para acelerar partículas electrizadas (iones), sean los *generadores de alta tensión*, o los *aceleradores de iones*, que permitieron obtener haces muchísimo más intensos, es decir, con mayor número de partículas que atraviesan por segundo una sección del haz (intensidad de la corriente eléctrica), y de *energía* suficiente (de cada partícula) para producir reacciones *totalmente* artificiales.

La primera de estas reacciones había sido lograda por Cockroft y Walton, en 1931, mediante protones acelerados con potenciales del orden de 10^5 volts y aún menores, bombardeando litio:



Es esta una reacción muy particular, tal vez única en su tipo, porque el berilio 8 es probablemente inestable, es decir, de vida media inobservable por su pequeñez (acaso menor que 10^{-17} seg.).

Una vez descubierta la radioactividad artificial, la mayoría de las reacciones nucleares han sido producidas con fuentes de proyectiles también artificiales.

§ 3. - Isomería radioactiva.

Un núcleo radioactivo está caracterizado por tres datos: Z , A y su período T de semi-desintegración.

Como en el caso de los núcleos estables, dos núcleos radioactivos son *isotopos* entre sí si tienen Z común, en cuyo caso pertenecen al mismo elemento químico; son *isobaros* si tienen A común (sus pesos atómicos M difieren no obstante débilmente, por las diferentes energías de ligazón). Pero se presenta ahora una nueva posibilidad: que tengan Z y A comunes pero *diferentes períodos de semi-desintegración*, en cuyo caso se los denomina *isómeros* radioactivos; estos son, desde luego, isotopos e isobaros.

La isomería radioactiva fué descubierta por Hahn, en 1921, en la familia natural denominada del uranio, donde se presenta en la trasmutación β^- del Th (torio) 234, denominado UX_1 , que da dos diferentes productos, isotopos del protoactinio (Pa), de masa 234, denominados UX_2 ($T = 1,14$ m) y UZ ($T = 6,7$ h.), ambos β^- emisores y que por trasmutación dan al uranio 234 (U_{II}). Puede verse al respecto, más adelante, el cuadro III. Este caso ha sido después (1945) minuciosamente investigado, confirmándose los resultados de Hahn.

En los radio-isotopos artificiales, la primera presunción de isomería se presentó en el caso del indio 112 ($Z = 49$); pero la comprobación concluyente fué obtenida por Fermi y sus discípulos (1935) en el caso del bromo. Ellos encontraron que este elemento, por captura de un neutrón, adquiere radioactividad con tres períodos diferentes: 18 m, 4,4 h y 34 h. Por otra parte, el bromo sólo tiene dos isotopos estables: 79 y 81. Luego los radio-isotopos formados por captura de un neutrón deben tener masas 80 y 82 (reacción 4). Una investigación particular eliminó la posibilidad de que el bromo tuviera un tercer isotopo estable en cantidad mayor que $1/30.000$. Por tanto, dos de los períodos antes mencionados debían corresponder a isotopos isobaros; eran, pues, *isómeros* radioactivos.

Por otra parte, posteriormente fué posible producir la foto desintegración del bromo (reacción $\gamma \rightarrow n$) que conduce a los radio-isotopos 78 y 80 (véase la reacción [5]); se observaron los dos primeros períodos antes citados y además otro de 6,4 min. Es por tanto evidente que este último corresponde al isotopo de masa 78, ausente en el caso anterior, y aquellos dos a sendos *isómeros* de masa 80, única producida en ambos casos. Finalmente, el período de 34 h. debe corresponder al bromo 82, presente sólo en el primer caso.

Se conocen actualmente (1949) unos setenta y cinco pares de *isómeros* radioactivos, y su número aumenta constantemente. Se conocen también algunas ternas, a saber: cadmio, 111; antimonio, 124; y telurio, 121. En el caso del cadmio uno de los *isómeros* es estable, no así en las otras dos ternas.

Sucede en muchos pares de isotopos que uno de ellos es estable; el otro suele indicarse con un asterisco colocado junto y a la derecha del número A .

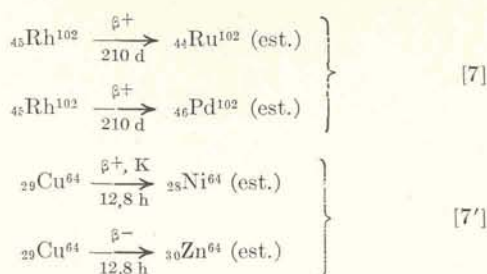
Una explicación teórica del isomerismo radioactivo fué dada por v. Weizsäcker en 1936, mediante la mecánica ondulatoria y la teoría del spin. Se había enunciado en diversas ocasiones la hipótesis de que los isómeros eran estados excitados metastables de los respectivos átomos; pero esta hipótesis chocaba con la dificultad de que tales estados serían de muy breve duración, del orden de 10^{-13} segundos. V. Weizsäcker demostró que asignando a los estados excitados algunas unidades más (hasta 5) de spin, respecto del estado fundamental, y energías del orden de algunos centenares de kilovolts, la vida media en tales estados llega a ser suficiente para originar isómeros observables. Por tanto, de acuerdo con esta teoría, uno de cada par de isómeros es un estado excitado metaestable del otro; se los denomina respectivamente el isómero superior y el inferior; aquél se trasmuta frecuentemente en éste (§ 4, c).

§ 4. - Trasmutación de los radioisótopos artificiales.

Se presentan aquí formas de trasmutación existentes o que son muy raras en los radioelementos naturales.

a) *Emisión β^+ y β^- .*—A pesar de que la radioactividad artificial fué descubierta en el caso del radio-fósforo que es emisor β^+ , la mayoría de los radio-isótopos artificiales son emisores β^- . Ya dijimos que aquella forma de trasmutación no se conoce en los radio-elementos naturales (de lo contrario el positrón tal vez hubiera sido descubierto mucho antes).

Conviene advertir que a veces concurren estas dos formas de trasmutación, pero con igual período. No se trata entonces de dos isómeros diferentes sino de dos formas de trasmutación de un único núcleo:



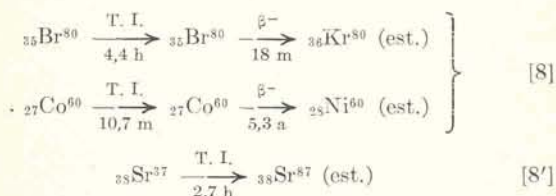
No es, por lo tanto, correcto decir que dos isómeros radioactivos son isótopos e isobaros que se diferencian « por alguna otra propiedad »: lo característico es la diferencia de sus períodos de semi-desintegración (si estable: $T \rightarrow \infty$).

En el caso del cobre 64 se ha determinado la proporción con que concurre cada forma de trasmutación: K, 54 %; β^- , 31 %; β^+ , 15 %.

b) *Emisión α .*—Esta forma de trasmutación, con emisión de una partícula α , no se presenta en los radio-isótopos artificiales de número atómico menor que 81 (talio); recuérdese que éste es el menor de los números atómicos de los radio-elementos de las familias naturales (los « elementos

C »). Se atribuye emisión α a un radio-mercurio ($Z = 80$, $A = 195$); pero la asignación del elemento a que corresponde este isótopo, y por lo tanto de su número Z es dudosa. También presenta emisión α el samario 152 ($Z = 62$); pero éste es un radio-isótopo natural (aunque no pertenece a ninguna familia) que no ha sido aun artificialmente producido por ninguna reacción nuclear.

c) *Transformación o transición isómera (T. I.).*—El isómero de un núcleo estable se transforma en este; el exceso de energía es emitido en forma de uno o varios fotones γ , que pueden sufrir ulteriormente conversión interna (véase e). Esta forma de trasmutación se denomina « transformación o transición isómera ». Pero puede también presentarse cuando ninguno de los dos isómeros sea estable, y este es el caso más frecuente: el isómero superior (§ 3) se trasmuta entonces, total o parcialmente, con emisión de rayos γ , en el inferior, el cual ulteriormente se trasmutará en un núcleo estable:



La evidencia experimental de esta forma de trasmutación (T. I.) se obtuvo mediante la separación química de isómeros radioactivos, de que nos ocuparemos más adelante (§ 5).

d) *Captura K.*—Esta forma de trasmutación consiste en lo siguiente: el núcleo capta un electrón de la capa K, o de otra, con lo cual su número atómico disminuye en una unidad; el exceso de energía es emitido en forma de rayos γ . Como una de las capas electrónicas ha quedado incompleta, debe completarse con un electrón de una capa menos profunda, y la diferencia de energía se emite en forma de otro fotón, que ahora es un fotón X, según la teoría formulada por Kossel para explicar la emisión del espectro X característico de cada elemento. Con la nueva capa incompleta se repite el proceso hasta llegar a la capa periférica (electrones de valencia). Por tanto: *experimentalmente la captura K se caracteriza por la emisión simultánea del espectro X característico del elemento formado después de la captura* (no del elemento al que pertenecía el radio-isótopo). El número atómico disminuye en una unidad por efecto de la captura (neutralización de una carga del núcleo precedente por la carga negativa del electrón captado). Por tanto, desde el punto de vista de la transformación nuclear, la captura K es equivalente a la emisión β^+ ; y a menudo compite con ésta. Además, como en las familias radioactivas naturales no se conoce caso alguno de esta regresión isobárica del número atómico en una unidad, se deduce que la captura K no existe en ellas. En cambio es relativamente frecuente en los radio-isótopos artificiales: se conocen unos sesenta casos.

El denominador $2m_0c^2$ es el doble de la energía que corresponde a la masa propia del electrón. Teniendo en cuenta que una unidad de masa química ($0 = 16$) equivale a 931 M.e.V., y que la masa propia del electrón es 1/1840 unidades químicas, resulta: $2m_0c^2 = 1,012$ MeV. Como ε de los rayos γ no alcanza habitualmente a 0,1 MeV, la corrección relativista es todavía pequeña ($< 10\%$).

Para cálculos numéricos se expresa habitualmente ε en kilo-electrón volts (keV) y E en electrón volts (eV). Además: $m = M/N$, donde M es la masa del átomo gramo (numéricamente igual al peso atómico) y $N = 6,03 \cdot 10^{23}$ es el número de Avogadro. Si en la fórmula 10 expresáramos ε en erg y $c = 10^{10}$ c/s resultaría E en erg. Si ε se da en keV, hay que multiplicarlo por $1,6 \times 10^{-9}$ para reducirlo a erg; y finalmente el resultado obtenido (en erg) hay que dividirlo por $1,6 \times 10^{-12}$ para reducirlo a eV. En resumen:

$$E_1 = (\text{eV}) = \frac{\varepsilon^2 (1,6 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}}{2 M \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-21}}$$

$$E_1 (\text{eV}) = 0,536 \cdot 10^{-3} \frac{\varepsilon^2}{M}; (\varepsilon \text{ en keV}). \quad [12]$$

En cuanto a la fórmula [11], ponemos en ella (despreciando la corrección relativista de la masa del electrón) $m_0/m = 1/1840 M$; si ε se da en keV resultará E_2 en esta misma unidad; para reducirlo a eV hay que multiplicar por 10^3 :

$$E_2 (\text{eV}) = \frac{1000}{1840} \frac{\varepsilon}{M} = 0,543 \frac{\varepsilon}{M}; (\varepsilon \text{ en keV}) \quad [13]$$

De los últimas fórmulas resulta aproximadamente:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1000}{\varepsilon}; (\varepsilon \text{ en keV}) \quad [14]$$

Como ε de los rayos γ no alcanza a 1000 keV = 1 MeV, resulta $E_2 > E_1$.

En la práctica se introduce en la fórmula [11] el radio R de la trayectoria del electrón en un campo magnético H (espectrómetro de rayos β) que es el dato inmediato de la observación, a saber:

$$\frac{H R e}{c} = m_0 v_0; \quad E_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{c} \right)^2 \frac{N}{M} (H Q)^2,$$

donde e es la carga eléctrica del electrón en unidades electrostáticas ($4,8 \times 10^{-10}$ E. S.). Si H se expresa en oersted y Q en cm, resultará E_2 en erg, que habrá que reducir a eV:

$$E_2 = \left(\frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^{10}} \right)^2 \frac{6,03 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \frac{(H Q)^2}{M}$$

$$E_2 (\text{eV}) = 4,8 \cdot 10^{-5} (H Q)^2 / M; (H Q \text{ en oersted-cm}). \quad [15]$$

Esta fórmula es correcta, aún en teoría de la relatividad.

Supongamos ahora que el átomo trasmutado formaba parte de una molécula. La energía de retroceso podría ser entonces suficiente para romper la unión química, y el átomo trasmutado quedaría libre. Pero éste no siempre es el caso. Apliquemos, por ejemplo, nuestras fórmulas al isótopo superior del bromo 80, que se trasmuta por transición isómera con conversión parcial de los rayos γ (además de éstos se observan electrones e^-). Los rayos

γ de mayor energía tienen $\varepsilon = 49$ keV. La fórmula [12] nos da para ellos (es decir, si el rayo no ha sufrido conversión interna) $E_1 = 0,0161$ eV. Esta energía (que sólo alcanza por átomo gramo a unas 230 cal) no es suficiente para disociar una molécula de bromo. Un cálculo análogo muestra que tampoco es suficiente para ello la energía adquirida en el retroceso producido después de la conversión del rayo γ .

Pero en este último caso se presenta otro efecto que puede ocasionar la disociación de la molécula: un electrón ha sido arrancado de una capa profunda, y según hemos visto es sustituido por otro de una capa superior hasta llegar a la capa periférica; el átomo afectado se separa de ella y queda libre al estado de ión o de un átomo con otra valencia. En uno u otro caso se presenta la posibilidad de separación por vía química.

Supongamos el caso de los isómeros del bromo 80. El inferior tiene un período de semi-desintegración de 18 m; el superior de 4,5 horas (15 veces mayor). Ambos se producen en la reacción:



Pero después de algunas horas sólo queda el superior en cantidad apreciable; el inferior, que es emisor β^- (91 %) o β^+ (3 %), se ha trasmutado en kriptón 80 (est.) o ha regresado al selenio 80 (también estable). Tratando la muestra con benceno se obtiene un bromobenceno en que todo el bromo es el mencionado isómero superior de largo período que se separa con agua adicionada con una pequeña cantidad de sulfito de sodio. Pero las moléculas en que se produce la transición isómera seguida de conversión interna del rayo γ , se disocian, y el isómero inferior queda libre al estado de ión (por la presencia del sulfito) y puede ser precipitado con nitrato de plata. El precipitado muestra, pues, una actividad de período de 18 minutos, mientras que en la solución queda el isómero de largo período. Esto permite además, seguir experimentalmente la transición isómera del segundo al primero, y es una comprobación directa de este proceso.

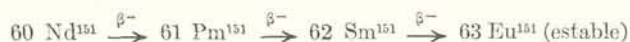
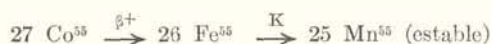
Es importante hacer notar que la posibilidad de separación química está condicionada por varias circunstancias, a saber: que el isómero superior sea de período mucho mayor que el otro; que aquél se trasmute por transición isómera y con conversión interna del rayo γ . Que esta última condición es esencial, fué corroborado por un experimento de Seaborg. Los isómeros del cinc 69 y del telurio 127 cumplen dos condiciones; pero en el caso del cinc la conversión interna del rayo γ es casi nula (no se observan rayos e^-), mientras que en el caso del telurio es prácticamente total (no se observan rayos γ). Ahora bien: Seaborg preparó los derivados organometálicos cinc-dietilo y telurio-dietilo con el isómero de mayor período (que es en ambos casos el superior) e introdujo sus vapores en sendos recipientes con dos electrodos mantenidos a una diferencia de potencial de algunos centenares de volts. En el caso del telurio, los átomos del isómero inferior de menor período fueron colectados por el

electrodo negativo; no así en el caso del cine. Esta diferencia de comportamiento de compuestos similares, con uniones químicas análogas debe, pues, atribuirse a la conversión interna de los rayos γ del telurio, que no existe en el caso del cine.

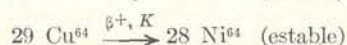
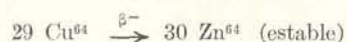
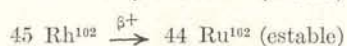
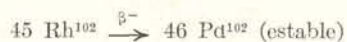
La diferencia de comportamiento es tanto más notable y concluyente por cuanto la diferencia de energía entre los dos isómeros del cine ⁽¹⁾ es $E = 439$ keV y por tanto la energía de retroceso es (form. 12) de 1,5 eV; mientras que en el caso del telurio es $E = 89$ keV, y la energía de retroceso, con conversión del rayo γ , es (form. 13) aproximadamente de sólo 0,4 eV. No obstante esta menor energía, la separación química de los isómeros es considerablemente más eficiente en el telurio que en el cine, lo que demuestra que no es la energía sino la conversión interna del rayo γ el factor determinante de dicha separación.

§ 6. - Las "cadenas" artificiales.

Un radio isótopo artificial puede formar por sucesivas transformaciones una « cadena ».



Limitándonos a los elementos con $z < 81$, las cadenas artificiales de radio-isótopos se diferencian de las familias radiactivas naturales por dos caracteres: desde luego, todos los miembros de una cadena son isóbaros, porque ninguna de las formas de transmutación de los radio-isótopos artificiales modifica el número de masa. Pero, además, z varía en ellas monótonamente (y de una en una unidad) por lo siguiente: si se produjeran sucesivamente dos transmutaciones de sentidos opuestos (β^- y β^+ o K) se pasaría de un radio-isótopo a otro, y de éste nuevamente a aquél, lo cual es imposible porque toda transmutación es exoenergética; pero pudiera suceder que el primero de ellos tuviera uno o dos isómeros, en cuyo caso la objeción no es válida. Sin embargo tal no sucede, porque siempre el isómero superior se transmuta por transición isómera en inferior (en la generalidad de los casos sin concurrencia de otra forma) y la cadena continúa a partir del inferior; no puede por tanto volver hacia atrás. Podría todavía suceder que un eslabón de la cadena presentara concurrencia de dos transmutaciones de sentido opuesto (β^- y β^+ o K), y que por lo tanto llegando a él se invirtiera el sentido a causa de esa alternativa. Pero tal tampoco sucede por lo siguiente: siempre que se presenta tal alternativa ambas transmutaciones conducen a isótopos estables. Ejemplos:



Por tanto los radio-isótopos que presentan concurrencias de las transmutaciones de sentidos opuestos no pueden figurar en ninguna cadena, porque no pueden producirse por transmutación de otro (sus isóbaros inmediatos a uno y otro lado son estables).

Siempre limitándonos a $z < 81$, las cadenas son generalmente de sólo tres « eslabones » (el segundo de los ejemplos antes citados es excepcional, tal vez único), a menos que se trate de radio-isótopos producidos por fisión nuclear en cuyo caso se presentan cadenas más largas, hasta de siete eslabones con el uranio 235; pero las reacciones nucleares hasta ahora logradas nunca conducen a un isóbaro tan lejano de un núcleo estable. Otro carácter de los productos de fisión del uranio 235 con neutrones lentos es que todos ellos son β^- emisores, y lo son por lo tanto todos sus descendientes, según lo dicho antes; las correspondientes cadenas son todas ascendentes (z creciente) y por último los productos inmediatos de dicha fisión son preponderantemente isótopos pesados de los correspondientes elementos.

§ 7. - Tipos más frecuentes de reacciones nucleares.

Hasta fines de 1935 se conocían nuevos tipos de reacciones nucleares (véase S. Z.) ⁽¹⁾. Ya en 1944, la tabla de isótopos publicada por G. T. Seaborg (S.) menciona unos treinta tipos. Este número aumentó todavía considerablemente a partir de 1947 con el empleo de partículas de gran energía, especialmente los deuterones de hasta 200 MeV, como puede verse en la tabla de Seaborg y Perlman (S. P.), y en nuestro cuadro VII. Mencionaremos por ahora sólo las más frecuentes, según la primera tabla (S); son trece tipos que hemos anotado en el cuadro siguiente. De los escritos con paréntesis *en negrita* figuran en dicha tabla más de treinta y cinco ejemplos (hasta ciento veinte en el caso $n \rightarrow \gamma$); de los restantes figuran más de diez. Los tipos con menor número de ejemplos en dicha tabla no los consideramos por ahora.

CUADRO I

Z-2	A-3	($n \rightarrow \alpha$)	($n \rightarrow \alpha$) ($n \rightarrow p$) ($n \rightarrow 2n$) ($n \rightarrow \gamma$)	Z-2	A-3
Z-1	A-2	($d \rightarrow \alpha$) ($n \rightarrow p$)		Z-1	A
	A			Z	A-1
				Z	A+1
	A-1	($n \rightarrow 2n$) ($\gamma \rightarrow n$)	($d \rightarrow \alpha$) ($d \rightarrow p$) ($d \rightarrow 2n$) ($d \rightarrow n$)	Z-1	A-2
	A+1	($n \rightarrow \gamma$) ($d \rightarrow p$)		Z	A+1
				Z+1	A
				Z+1	A+1
	A	($p \rightarrow n$) ($d \rightarrow 2n$) ($d \rightarrow n$)	($\alpha \rightarrow p$) ($\alpha \rightarrow n$)	Z+1	A+3
	A+1	($d \rightarrow n$)		Z+2	A+3
	A+3	($p \rightarrow \gamma$) ($\alpha \rightarrow p$)	($p \rightarrow n$) ($p \rightarrow \gamma$)	Z+1	A
				Z+1	A+1
Z+2	A+3	($\alpha \rightarrow n$)	($\gamma \rightarrow n$)	Z	A-1

(1) En ambos casos ninguno de los dos es estable.

(1) Ver la bibliografía al final.

Indicando con Z y A el número atómico y el de masa del elemento o isótopo bombardeado, los tipos enunciados conducen a radio-isótopos cuyos números correspondientes varían desde $Z - 2$ hasta $Z + 2$, es decir, en total cinco «clases» (véase la porción izquierda del cuadro). En la segunda columna se anota el valor de A del isótopo obtenido, es decir, la «especie» del tipo de reacción, y en la tercera los «tipos» correspondientes. A la derecha del cuadro hemos agrupado los mismos tipos de reacciones, pero según la partícula bombardeante.

§ 8. - Investigación de la ecuación de reacción.

El proceso experimental es, en líneas generales, el que utilizaron Joliot-Curie para descubrir la radioactividad artificial.

Se bombardea una muestra muy pura de un elemento con una cierta clase de partículas y se individualizan las partículas producidas durante el bombardeo. Estos datos son suficientes, a menudo, para determinar el tipo de reacción. Observemos, al respecto, que en la mayoría de los casos, operando con proyectiles de energía no muy grande, menor que 20 MeV por ejemplo, cada reacción produce una única partícula. Si el elemento bombardeado posee un único isótopo estable, como era el caso en las reacciones (2) y (3), el tipo de reacción es suficiente para establecerla completamente. En caso de duda, o para corroborar al resultado obtenido, se puede identificar el elemento producido por vía química (siempre que se trate de uno de sus radio-isótopos; si la reacción conduce a un isótopo estable, esta comprobación es generalmente, aunque no siempre, imposible, por la pequeñez de las cantidades producidas).

Después del bombardeo se determina la naturaleza de las emisiones radioactivas (β^+ , β^- , e^- , γ , X); las tres primeras con espectrógrafo de rayos β por ejemplo: β^+ y β^- dan espectros continuos; e^- , espectro de líneas; γ y X pueden determinarse con espectrógrafo de cristal; a menudo γ se determina por las energías de los electrones de conversión, e^- .

Finalmente, se mide la curva de decaimiento de las diversas emisiones. El análisis de esta curva permite decidir si se tiene uno solo o varios períodos de semidesintegración en cada caso, y a menudo determinarlos. Sabemos que estos períodos caracterizan a los diversos isótopos radioactivos.

Si los datos obtenidos no son aún suficientes para establecer todas las reacciones producidas y los isótopos obtenidos (especialmente los números de masa de éstos) se recurre al procedimiento ya mencionado al tratar del boro 80 (§ 3), a saber: obtener los mismos isótopos, que se reconocen por sus respectivos períodos, mediante reacciones diversas a partir del mismo o de diferentes elementos bombardeados.

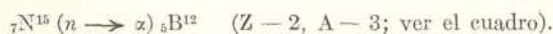
En lo siguiente citamos algunos ejemplos, para ilustrar el procedimiento generalmente seguido.

Bombardeando boro con deuterones se obtienen protones, y una emisión subsiguiente β^- de un solo

período. La reacción es, posiblemente, del tipo ($d \rightarrow p$), que pertenece a la especie $Z, A + 1$. Se obtiene, pues, un isótopo del mismo boro; mientras que si se emitiera más de un protón disminuiría Z . En caso de duda, la comprobación por vía química decidiría la cuestión. Nos falta saber cuál de los isótopos estables del boro, 10 y 11, ha sido afectado; pero si fuera el primero se obtendría, o bien el segundo que siendo estable no se lo advertiría, o un isómero, que se transmutaría en el estable, sin emisión β^- (por T. I.¹, experimentalmente reconocible). Luego, el afectado fué el boro 11₃₃:



y el isótopo obtenido es un boro 12. Esta única reacción es considerada suficiente para asegurar su interpretación (véase L. S.); posteriormente se obtuvo el mismo isótopo bombardeando nitrógeno, artificialmente enriquecido en su componente 15, con neutrones, observándose emisión de partículas α (ver S. P.):



Casos análogos se presentan en las reacciones de la clase Z , especies $A \pm 1$, cuando el elemento bombardeado sólo tiene un grupo de isótopos estables que se suceden sin interrupción en los valores de A . Por ejemplo, los únicos isótopos estables del titanio ($Z = 22$) son: 46, 47, 48, 49 y 50. Las reacciones ($n \rightarrow \gamma$) y ($d \rightarrow p$) producen dos isótopos ($T = 6$ m y 72 d). Como se trata de reacciones de la especie $Z, A + 1$ afectan al último de los isótopos estables y producen dos isómeros, titanio 51.

Con el mismo titanio, las reacciones ($n \rightarrow 2n$) y ($\gamma \rightarrow n$), de especie $Z, A - 1$, deben afectar al primero de sus isótopos estables, 46, produciendo un titanio 45 ($T = 3,03$ h).



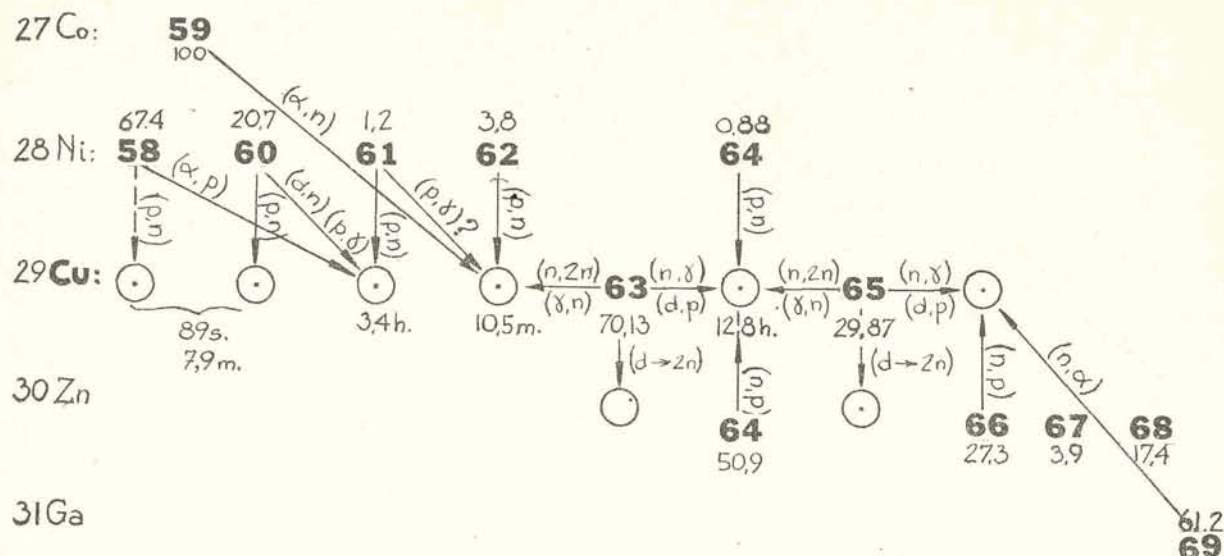
Cabría aún duda acerca del número de neutrones emitidos durante la reacción; pero el resultado anterior puede comprobarse porque el único componente estable del escandio ($Z = 21$) es el 45; luego el mismo radio-titanio debe poderse producir, a partir del escandio por una reacción de especie $Z - 1, A$ (y solamente por éstas); y en efecto lo producen las ($p \rightarrow n$) y ($d \rightarrow 2n$). Pero con la primera de ellas se observó posteriormente un segundo período de 21 d. Por tanto, existen dos isómeros titanio 45, el segundo de los cuales había pasado antes desapercibido.

Esto nos permite resolver un caso un poco más complejo. Bombardeando el calcio ($Z = 20$) con partículas α se obtienen neutrones. La reacción es pues de clase $Z + 2$, y conduce a isótopos del titanio ($Z = 22$). Después del bombardeo se observa emisión β^+ con $T = 3,08$ h, que ya sabemos corresponde al titanio 45. La reacción es ($\alpha \rightarrow n$); y el isótopo afectado del calcio es, por lo tanto, el de masa 42, uno de sus estables. Pero se observa otro período breve (0,58 s.). En el supuesto de que la reacción que lo produce es también ($\alpha \rightarrow n$), debe haber afectado el calcio 40, porque todos los demás isótopos estables del calcio conducirían a isótopos

estables del titanio (o sus isómeros), como se ve en la tablilla siguiente, donde los isótopos estables están escritos con tipo negrita:

son las respectivas cantidades, en tantos por cientos. Los circulillos indican radio-isótopos, y los números junto a ellos los respectivos períodos.

CUADRO II



Se tiene, pues, probablemente un titanio 43 ($T = 0,58$ s.), que no ha sido comprobado por otra reacción.

La complicación que se presenta más frecuentemente consiste en que un mismo núcleo (isótopo) bombardeado con una misma clase de partículas puede producir diversos tipos de reacciones. Esto se ve muy bien en el caso de elementos con un único componente estable (excepto al de *Th*):

${}^6\text{Be}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{100}\text{V}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{100}\text{Co}$, ${}^{75}\text{As}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{92}\text{Cb}$, ${}^{163}\text{Rh}$, ${}^{127}\text{In}$, ${}^{133}\text{Cs}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{141}\text{Pr}$, ${}^{165}\text{Ho}$, ${}^{169}\text{Tm}$, ${}^{181}\text{Ta}$, ${}^{197}\text{Au}$, ${}^{209}\text{Bi}$, ${}^{232}\text{Th}$;

todos ellos dan con neutrones más de un tipo de reacción, generalmente tres. Algunos dan dos tipos con deuterones, aún sin llegar a las grandes energías.

Sin embargo en tales casos las diversas reacciones concurrentes tienen diferentes probabilidades, y éstas varían en diferente forma al modificar la energía de las partículas bombardeantes. Citemos un ejemplo: van Voorkis [*Phys. Rev.*, 49, 876 y 50, 895 (1936)] bombardeando el cobre con deuterones de 6 MeV encontró, después del bombardeo, emisión β^+ y β^- , con dos períodos, uno breve y otro de 12,8 horas; el primero fué posteriormente determinado (5 m). Terminada la de este último período, persiste la doble emisión β^- y β^+ , ambas con igual período ($T = 12,8$ h). Como durante el bombardeo se producen protones, puede suponerse que ambas reacciones son del tipo ($d \rightarrow p$), $Z, A + 1$, y afectan a los únicos dos isótopos estables del cobre, 63 y 65, produciendo cobre 64 y 66⁽¹⁾. Las siguientes consideraciones pueden comprenderse fácilmente mediante nuestro cuadro II: los números en negrita son las masas (A) de los isótopos estables; los pequeños números junto a ellos,

Repetiendo el experimento con deuterones de hasta 16 MeV producidos por el ciclotrón de Berkeley (California), Livingston y Wright [*Phys. Rev.*, 58, 656 (1940)] obtuvieron también los períodos de transmutación ulterior: el ya mencionado de 12,8 h y otro de 38 m. Ellos determinaron la probabilidad relativa de las reacciones que los originaban encontrando que la segunda se anulaba prácticamente hacia 7,5 MeV, creciendo después, rápidamente a partir de esta energía. La primera en cambio, comenzaba a menores energías y presentaba después un máximo hacia 10 MeV. Por métodos radio-químicos se estableció que el período de 38 m corresponde a un isótopo del Zn; es decir, se había producido una reacción de clase $Z + 1$. De las dos reacciones frecuentes de esta clase producidas por deuterones (véase el cuadro I) en el mencionado intervalo de energías, la de tipo ($d \rightarrow n$) es de especie ($A + 1$) y conduciría a los isótopos estables del cinc, 64 y 66 (véase el cuadro II); por tanto, la reacción de que se trata es del tipo ($d \rightarrow 2n$), que produce isobaros. Ya anteriormente, Perrier y otros [*Phys. Rev.*, 53, 104, (1938)] habían encontrado en el cobre bombardeado con deuterones del ciclotrón una radioactividad de largo período (245 d), que por los métodos de la radio-química fué también asignada al cinc, y debe corresponder a una reacción del mismo tipo⁽¹⁾.

Tenemos, pues, los siguientes resultados: los dos isótopos estables del cobre originan reacciones ($d \rightarrow p$) y ($d \rightarrow 2n$), que conducen respectiva-

(1) Se encontró, además, una radioactividad persistente ($T = 5,3$ a.) que químicamente se asignó al cobalto ($Z = 27$), y corresponde, por tanto, a una reacción de clase $Z - 2$. Como la única frecuente de esta clase es la ($n \rightarrow \alpha$), debe ser atribuida a los neutrones, siempre presentes en el ciclotrón. Posteriormente se encontró, con el mismo procedimiento, otra radioactividad del cobalto (13,8 m.). Corresponden pues a *Co* 60 y 62, respectivamente, (la primera fué obtenida por reacción $n \rightarrow \gamma$ a partir del único componente estable del cobalto, 59).

(1) Los autores daban otra interpretación

mente: las primeras a radio-isótopos de aquél, 64 y 66, y las segundas a radio-isótopos del cinc, isóbaros con los estables del cobre 63 y 65.

Nos falta asignar los períodos en cada par de estos radio-isótopos. Respecto de los del cobre será suficiente intentar obtener el 66 a partir del más liviano y más abundante isótopo estable del galio ($Z = 31$, $A = 69$), mediante la única de las reacciones frecuentes que puede servirnos para ello de la especie $Z - 2$, $A - 3$, es decir la de tipo ($n \rightarrow \alpha$), según el cuadro I. Y efectivamente se obtuvo así el de 5 m de período (cobre 66).

El ejemplo es ya suficientemente ilustrativo en cuanto a los recursos de que se dispone para resolver todos los casos. Además, en nuestro cuadro II hemos representado las reacciones que condujeron al conocimiento de los isótopos del cobre, tal como se consignaban en las citadas tablas de Seaborg de 1944. Obsérvese que los períodos 81 s y 7,9 m se atribuyen indistintamente a los isótopos 58 y 60, porque no se había decidido a cuál de ellos corresponde. Veamos qué posibilidades se presentan para decidir esta cuestión. Desde luego no podemos utilizar el cinc, porque su isótopo más liviano, 64, exigiría una reacción $A - 4$, que no figura en nuestro cuadro I. Para utilizar el níquel, aplicaríamos una reacción de clase $Z + 1$; pero, las de especie A han sido ya ensayadas, y producen simultáneamente ambos isótopos; y los de especies $A + 1$ y $A + 3$, no producirían ninguno de ellos. Las reacciones de nuestro cuadro I no permiten, pues, decidir de la cuestión. Se escriben en tal caso ambos valores posibles de A : 29Cu^{58-60} .

Posteriormente la cuestión fué decidida; pero antes se habían descubierto dos nuevos períodos (3 s y 24,6 m) de isótopos obtenidos con el níquel y la reacción ($p \rightarrow n$) que produce isóbaros; ellos podían atribuirse a isómeros de cualesquiera de los cinco primeros radio-isótopos del cobre. Para asignarlos, se ensayó la misma reacción con muestras de níquel fuertemente enriquecidas en uno de sus isótopos [C. E. Leith y otros; *Phys. Rev.*, 72, 732 y 745, (1947)]; aquella actividad cuya intensidad aumenta relativamente en ella, debe ser asignada al isóbaro del isótopo en que la muestra estaba enriquecida. Se pudo así decidir que el período de 3 s corresponde a un cobre 58 (como también el de 7,9 m, con lo cual se tiene de éste dos isómeros); mientras que el otro (24,6 m) corresponde al cobre 60. Queda, no obstante, sin asignar el período de 81 s, que antes se suponía corresponder a un cobre 58 ó 60⁽¹⁾.

(1) La tabla de Seaborg y Perlman (S.P.) de 1948 lo asigna a un cobre 59, obtenido a partir del níquel con la reacción ($p \rightarrow n$); y la cita bibliográfica [L. A. Delsasso, etc.; *Phys. Rev.* 55, 113, (1939)] es la misma que se invoca en la tabla (S.) de 1944 para asignarlo a un cobre 58 ó 60. Esta asignación fué solamente sugerida por los autores del trabajo [*Phys. Rev.* 53, 770 (1938) y O.C. pág. 118]. Nótese que la reacción supuesta produce isóbaros, y que el níquel no tiene ningún isótopo estable de masa 59, por lo cual la nueva asignación (o sus fundamentos), es probablemente errónea. La sugestión de que el $T = 81$ s. podría corresponder a un cobre 59 fué hecha por Leigh, etc. [*Phys. Rev.* 72, 732, (1947)], sin indicar la presunta reacción.

9. - Los nuevos elementos artificiales.

El último de los elementos indudablemente descubierto en la corteza terrestre fué el renio, ^{75}Re , anunciado por I. y W. Noddack, en 1925 [véase: *Erg. d. Exak. Naturwiss.*; 6, 333 (1927)]. Ellos anunciaron simultáneamente el descubrimiento del elemento 43, al que denominaron masurio, pero sus pruebas no se consideraron concluyentes y sin duda el anuncio fué equivocado. Se sabe ahora, en efecto, que no existen dos isóbaros ambos estables cuyos números atómicos difieran en sólo una mitad (Mattanch, 1934). Y bien, todos los números de masa que podrían atribuirse al elemento 43 están representados en los isótopos estables del elemento que lo precede, ^{42}Mo , y/o del que lo sigue, ^{44}Ru (desde $A = 92$ hasta 102, éstos incluidos), por lo cual ninguno de los isótopos del elemento 43 puede ser estable. Y como el presunto descubierto por aquellos autores no era radioactivo, es seguro que no pudo ser el supuesto elemento. Por lo tanto, debe abandonarse el nombre que ellos le asignaron, siguiendo la tradición de que sólo el descubridor indudable tiene el derecho de hacerlo.

Análogamente, F. Allison y sus colaboradores del Instituto Politécnico de Alabama (EE. UU.), anunciaron en 1929 y 1931 haber aislado los elementos $Z = 87$ y 85, respectivamente, a los que denominaron Virginio y Alabamio; pero tampoco se confirmaron estos supuestos descubrimientos.

En resumen: hacia 1934, año del descubrimiento de la radioactividad artificial, se desconocían cuatro elementos en el interior de la tabla periódica, a saber los números:

43, 61, 85 y 87.

Aquel descubrimiento ofreció la oportunidad de obtener algunos de sus isótopos radioactivos mediante reacciones nucleares; y así ha sucedido con los cuatro desconocidos.

a) ELEMENTO 43: TECNECIO (Tc).—Fué obtenido por transmutación de los radio-isótopos artificiales del molibdeno ($Z = 42$), en 1937, por G. Perrier y E. Segré. Todos aquellos 99, 101, 102 y 104, son emisores β^- y dan por consiguiente otros tantos isóbaros del elemento 43; pero sólo los dos primeros eran entonces conocidos; los dos últimos sólo se han producido hasta ahora como productos de fisión del uranio 235. El nombre *tecnecio* se deriva del griego *technetos* = artificial. Los períodos de semi-desintegración de sus isótopos 99 y 101 son respectivamente de 6 h. y 14 m.

Algunas de sus propiedades químicas fueron investigadas con los métodos de la radio-química; ellos lo aproximan más al elemento que le sigue en la misma columna (VII), el ^{75}Re , que al que lo precede, ^{25}Mn .

Los mencionados isótopos del molibdeno (99 y 101) se producen también en las denominadas « pilas de uranio », como productos de fisión de los uranios 233 y 235 respectivamente; y es fácil extraerlos de aquellos. Con ellos debe haber sido posible obtener el tecnecio en cantidades del orden de los gramos y acaso mayores. En efecto, inves-

tigaciones posteriores demostraron que el anterior tecnecio 99 es un isómero de otro muchísimo más estable, cuyo período según diversas determinaciones es de 3×10^5 hasta $9,4 \times 10^5$ años, es decir varios miles de veces mayor que el del radio, por lo cual se comporta prácticamente como un isótopo estable desde el punto de vista químico, lo que permite su acumulación en la pila de uranio. Sólo el 10 % del tecnecio 99 se produce en la forma de $T = 6$ h; el resto, 90 %, es de su isómero más estable; y aquél se transmuta en éste, con el mencionado período, por transición isómera.

Se atribuyen al tecnecio otros isótopos, hasta diez y nueve (S.P.) de los cuales siete parecen seguros uno de estos últimos, el isómero inferior de masa 97, tiene un período mayor de 100 a.; los restantes son de vida mucho más breve.

b) ELEMENTO 61: PROMETIO (Pm).—En la primera tabla de Seaborg (S) se citaban cinco radio-isótopos de este elemento ⁽¹⁾, pero ninguno de ellos seguro, y sin indicación de los respectivos números de masa. Los primeros datos fehacientes se encuentran en la tabla de núcleos formados por fisión del U 235, citada en la bibliografía (*Plutonium Project*; P.P.), publicada en noviembre de 1946. Se dan allí también cinco isótopos, con sus correspondientes números de masa; pero ninguno de los dos períodos concuerda, ni aproximadamente, con los que daba Seaborg. Dos de los isótopos, 147 y 153, se consideran seguros. En las nuevas tablas de este (S.P.) 1948, se han incluido tres de los isótopos mencionados en P.P.: entre ellos el 147 ($T = 3,7$ a.) y dos dudosos, pero no el 153 ($T < 5$ m.) que se daba como seguro. Se han asignado masas, 143 ($T = 200$ d.) y 148 ($T = 5,3$ d.) a dos de los cinco que figuraban en la primera tabla (S.), los otros tres siguen configurando sin indicación de masa; y solo entre ellos el de 5,3 d. se considera seguro, en base a su obtención a partir del 147 con la reacción ($n \rightarrow \gamma$). Se da finalmente como seguro el 149 ($T = 47$ h.), cuya masa se consideraba incierta en la tabla P.P. En resumen puede decirse: los isótopos 147, 148 y 149, cuyos períodos respectivos son 3,7 a., 5,3 d. y 47 h. se consideran seguros. El primero y el último de estos se producen en las pilas de uranio, y es posible que el de mayor período se acumule en ellos en cantidades pesables. Permite suponerlo así el hecho de que el 148 fué obtenido por primera vez (1947) bombardeando aquél con neutrones. La mayor parte y la más reciente de la bibliografía citada respecto de estos tres isótopos es de carácter reservado.

c) ELEMENTO 85: ASTATIO (At).—El isótopo 211 de este elemento fué obtenido por Corson, Mee Kenzie y Segré [*Phys. Rev.*: 57, 1037 y 58, 672 (1940)] bombardeando el único componente estable del bismuto, 209, con partículas α de 32 MeV, es decir, casi cuatro veces la energía de las más energéticas naturales (ThC'; 8,6 MeV), producida con el ciclotrón de Berkeley, de 66 pulgadas.

⁽¹⁾ En la (L.S.), de 1940 se daba sólo uno muy dudoso («evidencia insuficiente»).

La reacción es del tipo ($\alpha \rightarrow 2n$):



Ellos propusieron el nombre que lleva, derivándolo del griego *astatar* = inestable, que no es adecuado, porque no se trata de un núcleo inestable, en cuyo caso sería inobservable, sino radioactivo, como tantos otros. En su transmutación concurren emisión α (40 %) y captura K (60 %), ambas con período de 7,5 h., que luego se permutan entre sí para llegar al plomo 207, estable, todo lo cual está indicado en el cuadro V, a). La flecha gruesa indica la reacción que lo origina, y las punteadas las subsiguientes transmutaciones.

Posteriormente fué descubierto [B. Karlik y T. Bernert; *Z. F. Phys.* 123, 51 (1944); *Naturwiss.* 31, 298 (1943) y 33, 23 (1946)] un isótopo natural radioactivo de este elemento, como uno de la familia denominada del uranio, a saber: El Ra A era considerado como emisor α ; pero los mencionados investigadores descubrieron que una pequeña porción del mismo (3 en 10.000) se transmuta por emisión β . Como el Ra A es el polonio ($Z = 84$) de masa 218, el núcleo obtenido es el isobaro del astatio ($Z = 85$). Después se permutan las dos formas de transmutación, llegando ambas al Ra C; todo lo cual está indicado en el cuadro V, b).

El Th A y el Ac A son también isótopos del polonio (de masas 216 y 215) y presentan una bifurcación análoga, produciéndose por tanto los isótopos 216 y 215 del astatio, como indica el cuadro V, a) y b); pero sólo 1 en 10.000 del primero sufre esta transmutación, y menos cantidad aún del segundo. Los tres isótopos así obtenidos son efímeros (T del orden de fracciones de segundos).

Otro isótopo de este elemento ($T = 0,018$ s.) se produce por transmutación del francio ($Z = 87$), de masa 221, con lo cual se obtiene el astatio 217, como indican los cuadros IV y V a). Transmutaciones análogas, dudosas, parecen experimentar el francio 218 y el 219.

Por último la tabla de Seaborg y Perlman de 1948 da como seguro un astatio 210 ($T = 8,3$ h.), y otros tres dudosos. El primero de ellos, producido a partir del bismuto por reacción ($\alpha \rightarrow 3n$), es el de más larga vida de todos los citados.

Ninguno de los isótopos de este elemento se produce por fisión del uranio 235 ⁽¹⁾; pero si el 217 por transmutación de otros de que más adelante nos ocuparemos. Sin embargo, por su brevísimo período (0,02 s.), no se acumula en las pilas de uranio; de modo que la posibilidad de obtener un isótopo del astatio en cantidades pesables es aun remota.

Por su ubicación en el sistema periódico, el astatio es un halógeno, aunque en algunas reacciones difiere de estos. Se asemeja mucho, en cambio a su vecino anterior el polonio ($Z = 84$). Puede decirse que posee propiedades químicas intermedias entre éste y los halógenos inferiores.

d) ELEMENTO 87: FRANCIO (Fr).—Fué descubierto por Mlle. Persey [*J. de Phys. e Radiun*;

⁽¹⁾ Las masas de todos los núcleos obtenidos por fisión del uranio 235 están comprendidas entre 70 y 160.

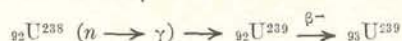
10, 435 y 349 (1939), Perrey y Lecoïn: *Nature*, 144, 326 (1939)]; en la familia radioactiva natural del actinio. Este era tenido hasta entonces por emisor β^- , exclusivamente; pero la Srta. Perrey descubrió que aproximadamente el 1 % se trasmuta por emisión α . Propuso originariamente el nombre de actinio K (AcK), siguiendo la antigua nomenclatura de los denominados «elementos radioactivos»; pero posteriormente el de francio (Fr.), que ha sido adoptado. Como proviene del actinio 227 ($Z = 89$), el isótopo mencionado es francio 223 ($Z = 87$). Es emisor β^- , con lo cual se trasmuta en AcX, como muestra el cuadro IV; su período es de 21 m.

Seaborg y Perlman (S. P.) mencionan cinco isótopos de este elemento, de los cuales cuatro como seguros (en S. figuraba solamente el antes mencionado); el 221 es un miembro efímero ($T = 4.3$ min.) de la familia radioactiva artificial $4k+1$, de que después hablaremos. Salvo el ya mencionado 227, todos los demás, de menos vida, son α emisores, con lo cual se trasmutan en los ya considerados isótopos del astatio. La posibilidad de obtenerlo en cantidades pesables es aun más remota que en el caso anterior.

Por su ubicación en el sistema periódico, el francio es un metal alcalino, y sus propiedades químicas concuerdan con esta calificación.

§ 10. - Los trans-uranianos.

Fermi y sus discípulos estudiaron sistemáticamente las reacciones producidas por neutrones en la mayoría de los elementos. Descubrieron un gran número del tipo ($n \rightarrow \gamma$) que según ya dijimos, es la más frecuente de todas las reacciones; y es seguida en la gran mayoría de los casos por emisión β^- , que produce un isóbaro de número $Z+1$. Se presentaba así la posibilidad de que irradiando el uranio con neutrones se produjera el elemento siguiente de Nº 93, después de dos procesos, a saber: captación por el uranio de un neutrón (reacción $n \rightarrow \gamma$) y ulterior trasmutación del núcleo obtenido con emisión β^- :



El experimento demostró que efectivamente, el uranio previamente irradiado con neutrones adquiría radioactividad artificial, con emisión β^- ; y se supuso confirmada la anterior previsión.

Sin embargo, no se conseguía identificar al nuevo presunto elemento con los métodos de la radioquímica. Por el contrario, en una investigación sistemática con estos métodos, O. Hahn y F. Strassmann demostraron que el supuesto «trans-uraniano» no era tal, sino un radio-isótopo del bario. Descubrieron así la «escisión» o «fisión» nuclear: El núcleo de uranio, bombardeado con neutrones, se había partido en dos (o más) núcleos; uno de ellos era del bario; el otro, según se determinó poco después, era del kriptón. La suma de los correspondientes números atómicos, 56 y 36, es precisamente igual al del uranio, 92; la escisión se produce con conservación de las cargas eléctricas de los núcleos (pero no de las masas).

Digamos aunque no corresponde en nuestro tema, que la escisión no se hace siempre en la misma forma; y que entre sus productos primarios se han encontrado isótopos de todos los elementos comprendidos entre el ${}_{30}\text{Zn}$ y el ${}_{64}\text{Gd}$.

A pesar del mencionado resultado negativo respecto de la primitiva interpretación de los resultados de Fermi y sus discípulos, Hahn y Strassmann, en colaboración con L. Meitner, continuaron la búsqueda del presunto transuraniano. Lo primero que había que comprobar era la posible reacción de captura, identificando el presunto isótopo artificial radioactivo del uranio, el ${}_{92}\text{U}^{239}$; y así lo hicieron en forma terminante por métodos químicos irreprochables, en 1936. Determinaron además su período de semidesintegración, que es de 23 minutos, y establecieron que era β^- emisor. Por tanto, era evidente que su producto de desintegración es el esperado trans-uraniano; pero la pequeñez de las cantidades de este (y su período considerablemente mayor; 2,3 d., según investigaciones posteriores) no les permitieron hallarlo. Fueron necesarias para ello fuentes de neutrones mucho más intensas (los mencionados investigadores no disponían sino de tubitos con berilio y radón, que también había utilizado Fermi).

Con ayuda del ciclotrón —del que existían entonces en Norteamérica varias docenas y ninguno en Alemania— fué posible producir el presunto 93 en cantidades mucho mayores e identificarlo, en forma indudable, como lo hicieron investigadores americanos, quienes además establecieron que también es β^- emisor, por lo cual su producto de desintegración es un isótopo del elemento 94.

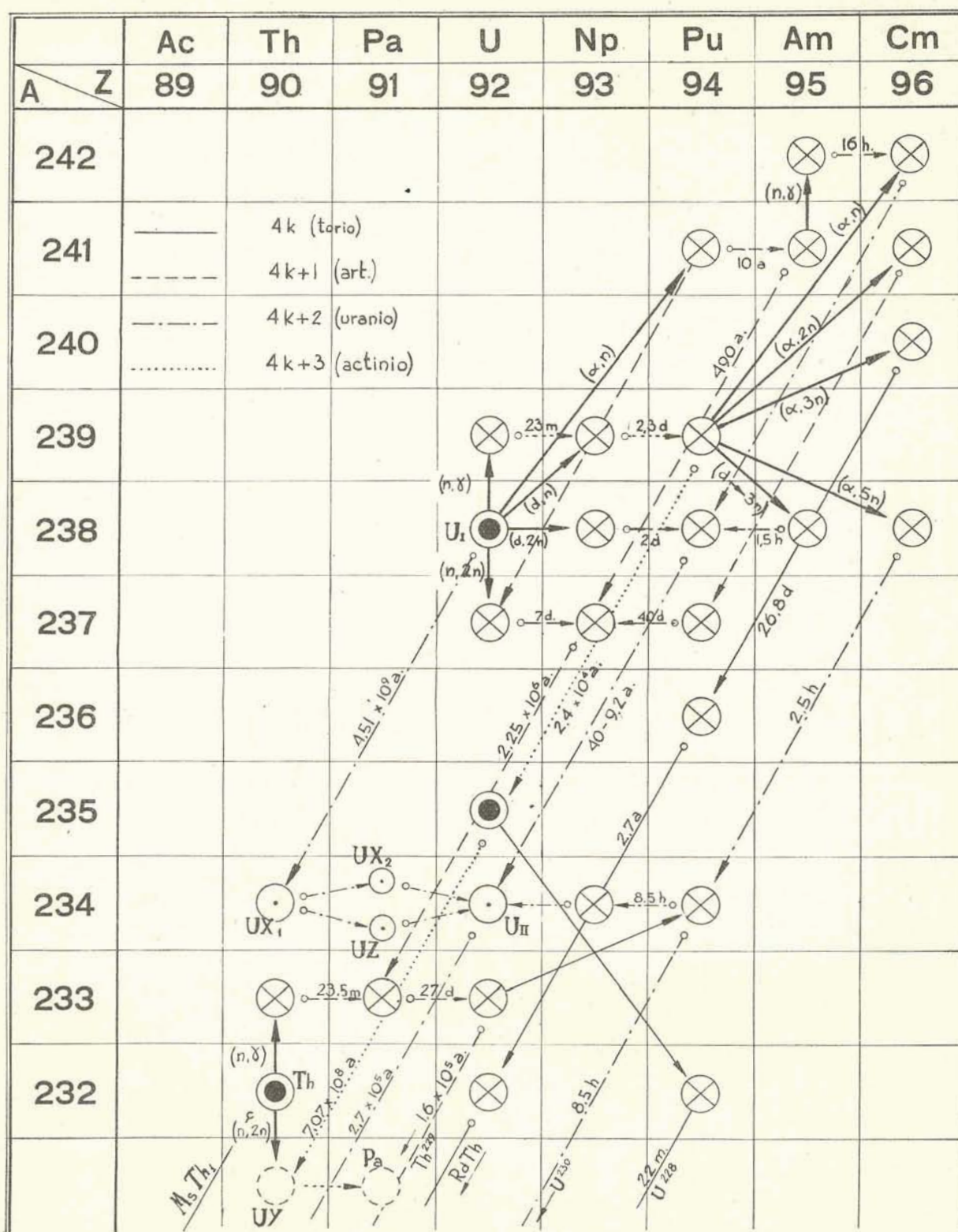
No vamos a mencionar minuciosamente todas las investigaciones que condujeron al conocimiento actual de los transuranianos, lo que exigiría llenar centenares de páginas; daremos solamente una síntesis de las reacciones nucleares que a ellos condujeron. La mayoría de ellos parte del ${}_{92}\text{U}^{239}$, como está indicado en el cuadro III, que no requiere mayores explicaciones.

No hemos indicado en nuestros cuadros todos los isótopos de cada elemento, que pueden consultarse en la tabla de Seaborg y Perlman (S. P.); ni tampoco todas las reacciones que pueden conducir a los consignados. En general para las reacciones indicadas se requieren partículas de gran energía. Primeramente se utilizaron partículas α de hasta 40 MeV, producidas con el ciclotrón de Berkeley de 66 pulgadas; después se han empleado preferentemente deuterones (véase § 7).

El americio 242 incluído en nuestro cuadro III tiene dos isómeros; el inferior de ellos es el emisor α y β^- ($T = 400$ años); nosotros hemos consignado solamente la trasmutación β^- , de ambos (aun en el segundo caso, es el 80 % del total).

Las propiedades químicas del Americio han sido investigadas con los métodos de la microquímica, ya citados con motivo del plutonio por B. C. Cunningham, quien ya en 1946 había obtenido fracciones de miligramo de su hidróxido $\text{Am}(\text{OH})_3$ puro; pero creemos que los detalles de estas investigaciones son todavía reservados. (Ver § 13; y S. P., cita C. 129).

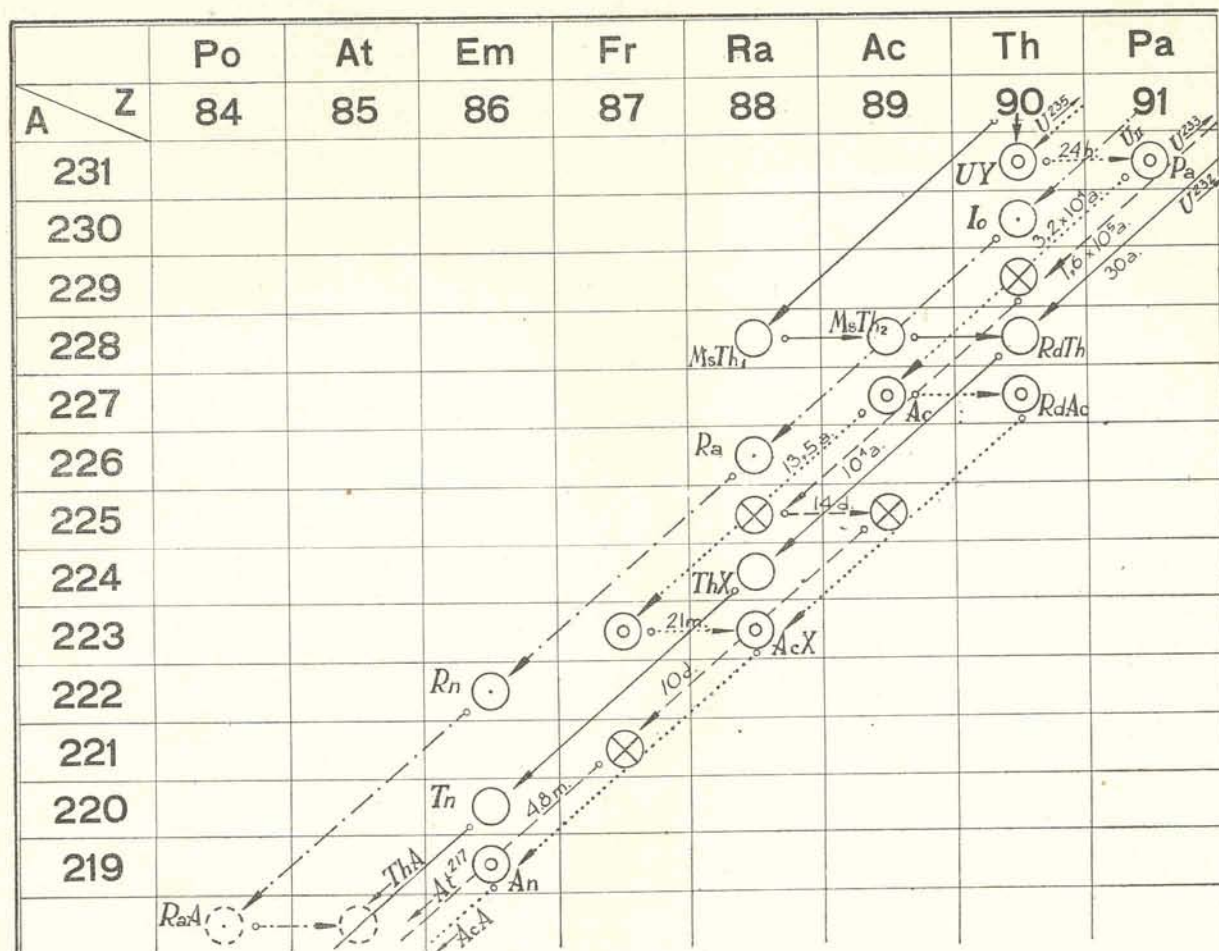
CUADRO III



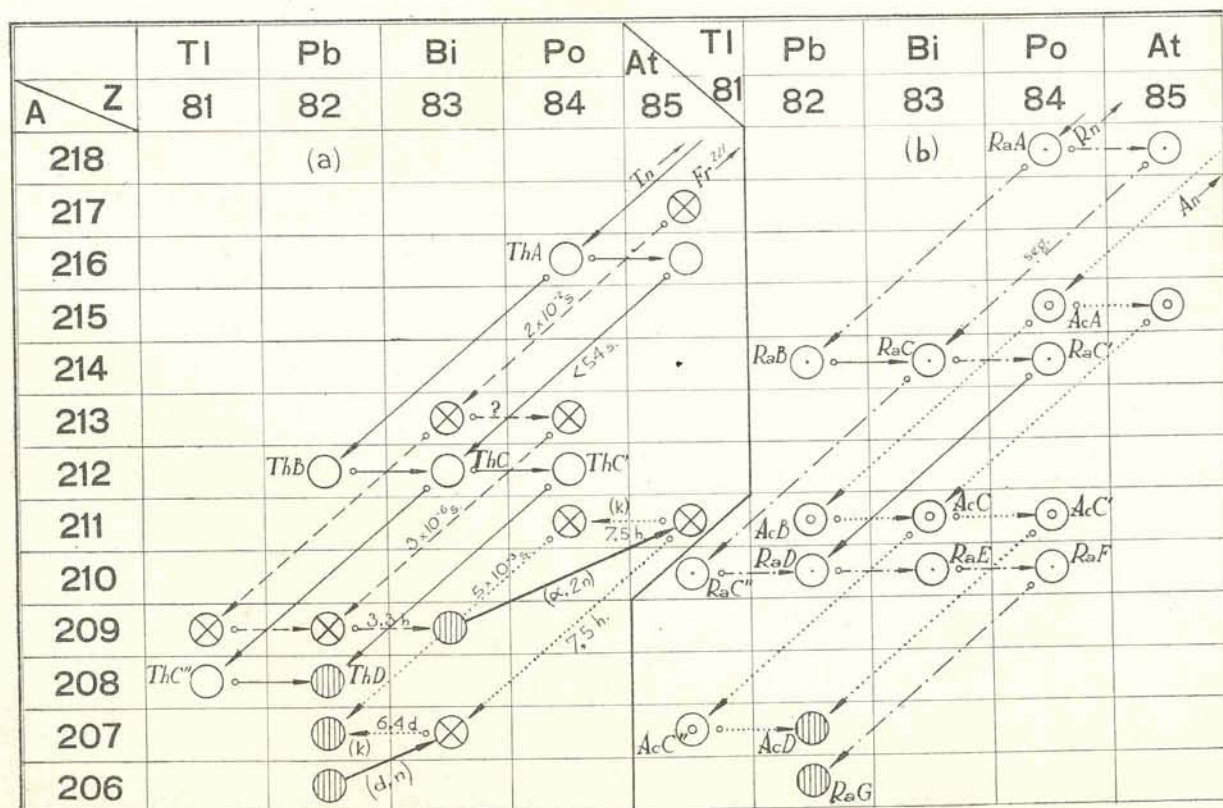
Las flechas gruesas indican reacciones nucleares; las delgadas, punteadas, etc., transmutaciones espontáneas (radioactivas); los números sobre estas últimas son los períodos de semidesintegración; las horizontales responden a emisión

β^- (hacia la derecha) o captura K (hacia la izquierda), y las oblicuas, a emisión α . Los círculos con una cruz \times indican isótopos artificiales. Los que tienen un círculo negro interior son los elementos «madres» de las familias radioactivas naturales.

CUADRO IV



CUADRO V



Los círculos rayados indican isótopos estables.

Los nombres «neptunio» (Np) y «plutonio» (Pu) fueron asignados por analogía con el sistema solar. El del «americio» (Am) por ciertas semejanzas químicas y teóricas de este elemento con el europio (Eu); el del «curio» (Cm) en homenaje a Curie, derivándolo de un apellido, también por ciertas semejanzas con el gandominio (Gd; $Z = 64$), nombrado así en homenaje al conocido investigador de las tierras raras Gandomin, y que sigue al europio.

N. Bohr (conferencia con motivo del premio Nobel; Diciembre 1922), mucho antes de que se descubrieran los transuránicos, anunció la posibilidad, fundada en su teoría del sistema periódico, de que en el último período (de 32 elementos) que comienza en el 87 francio, podría aparecer un grupo de elementos muy semejantes entre sí, análogo al de las tierras raras, que como es sabido comienzan en el lantano ($Z = 57$). Así parece ser, efectivamente, el caso de los transuránicos⁽¹⁾; más aún, el nuevo grupo comenzaría según Seaborg, en el actinio ($Z = 89$), de la misma columna que el lantano⁽¹⁾ ($89 = 57 + 32$). Mientras ello no se decida, es dudosa la ubicación en el cuadro periódico, de los últimos elementos conocidos.

§ 11. - Los procesos nucleares en la "pila de uranio".

Aunque este asunto no corresponde a nuestro tema, debemos considerarlo brevemente para estudiar la posibilidad de obtener los transuránicos en cantidades ponderables. En las «pilas de uranio» se producen las tres clases de procesos nucleares: reacciones, trasmutaciones y escisiones (fissiones). Todos estos procesos comienzan con la escisión del uranio 235, que es el único excindible de los isótopos naturales del ${}_{92}\text{U}$; se produce por captación de neutrones térmicos, es decir, cuyas energías son del orden de las energías cinéticas de traslación de las moléculas de los gases. Estas últimas son, como es sabido, proporcionales a la temperatura absoluta, y recién a 8000°K alcanzan a 1 eV (sumamente pequeña, respecto de las energías que hemos mencionado hasta ahora, que son del orden de $10^6 \text{ V} = 1 \text{ MeV}$). La escisión produce neutrones además de los «detritos» (núcleos de menor peso, ya mencionados); el número de aquellos es en promedio, alrededor de 2,8 por cada núcleo partido. Se tienen así más neutrones disponibles, para producir una cadena de reacciones.

Los neutrones producidos son de gran energía del orden de uno o varios mega-electronvolts (MeV); es pues necesario «frenarlos», por choque con otros átomos livianos. Pero cuando su energía desciende a 25 eV se produce su captura por el uranio 238, que está en proporción de 99,3 % en las muestras naturales de uranio, con formación

del uranio 239 (véase el cuadro III). Aunque la probabilidad de esta captura es mucho menor que la de escisión del uranio 235 por la escasez de este último en las muestras naturales (sólo 0,7 %), aquella sería preponderante aun cuando se tratara de muestras muy puras y masas suficientemente grandes para impedir otras pérdidas de neutrones, con el resultado de que se interrumpiría la cadena, por falta de neutrones para proseguirla. Diversos artificios, sobre los cuales no insistiremos, permiten resolver esta dificultad.

Además, los neutrones de gran energía pueden producir, antes de ser frenados, la reacción



Este se trasmuta en el neptunio 237, que en virtud de su gran período de semi-desintegración ($2,25 \times 10^6 \text{ a.}$) se acumula en la masa de uranio, no obstante la pequeña probabilidad de dicha reacción.

Ha sido así posible separarlo de la pila en cantidades ponderables y estudiarlo detenidamente, como si se tratara de una sustancia estable. Obsérvese que la reacción inicial ($n \rightarrow 2n$) no consume neutrones, sino que produce un aumento de ellos.

Por otra parte, lejos de impedir totalmente la captación de neutrones (de 25 MeV) por el uranio 238, se la utiliza para producir su isótopo más pesado, 239, que se trasmuta sucesivamente en sus isóbaros del Np y del Pu (ver el cuadro III). Este último, plutonio 239, tiene un período de desintegración de 24.000 años, y por lo tanto se acumula en grandes cantidades en la pila, de donde se lo separa del uranio por métodos químicos. Es el «explosivo» utilizado en las bombas de plutonio, que se supone llevan cada una entre 10 y 30 kg. de plutonio puro (en volumen: entre una bola de billar y una nuez de coco); se trata, pues, de un isótopo escindible.

Aun antes de su obtención en la pila de uranio, se había obtenido hasta un miligramo de este isótopo del Pu bombardeando con neutrones producidos con el uso de ciclotrones y durante varios meses centenares de kilogramos de uranio, de los cuales se lo separó posteriormente. Con esas pequeñísimas cantidades se estudiaron sus propiedades, aplicando en escala microscópica los métodos de la química común.

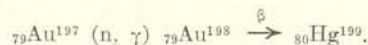
Por otra parte, esta fué la primera vez que se obtuvieron artificialmente cantidades pesables de un elemento químico⁽¹⁾.

En cuanto a los otros dos transuránicos, no se producen en la pila de uranio, sino mediante bombardeo con partículas α , según muestra el cuadro III, por lo cual es poco probable por ahora que se los obtenga en cantidades ponderables. Sus propiedades han sido investigadas con los métodos de la radio-química.

(1) Por ejemplo: se conocen los iones «plutonilo» y «neptunilo», análogos al «uranilo». Los cuatro transuránicos son, preponderantemente, trivalentes; etc.

(1) El Am y el Cm, ocuparían los lugares séptimo y octavo del grupo, y así se explicarían sus respectivas semejanzas con el Eu y Gd, que son la 7ª y 8ª de las tierras raras.

(1) En forma análoga, se obtuvo posteriormente [J. H. Wiens y L. Alvarez *Phys. Rev.*, 58, 11-1005 (1940)] el ${}_{80}\text{Hg}^{208}$ puro (que se aplica para obtener líneas espectrales muy finas) mediante la reacción:



§ 12. - La familia radioactiva $4K + 1$.

Se conocen desde hace varias décadas tres familias radioactivas naturales, a las que se denominaba: del uranio, del torio y del actinio. Se presume que esta última era una rama de la primera.

Como en cada familia las masas solo pueden variar de cuatro en cuatro unidades, por emisión α , resulta que las de todos los elementos de una misma familia deben ser de la forma: $A = 4k + k_0$, donde k es un número entero que varía de una en una unidad, y k_0 otro número constante para cada familia, que puede tomar los valores 0, 1, 2 y 3 (resto de la división $A : 4$). Se sabía que la familia del torio ($A = 232$) correspondía a $k_0 = 0$, o sea $A = 4k$, pues torio 232 es el único componente natural de este elemento. La del uranio, cuyo isótopo más abundante es el uranio 238, corresponde a $k_0 = 2$, $A = 4k + 2$. Finalmente, la del actinio, aunque menos seguramente, se hacía corresponder a $k_0 = 3$, $A = 4k + 3$, presunción que se confirmó al descubrirse el isótopo 235 del uranio, en que según ha podido comprobarse se ini-

respectivos son, por tanto, anticuados. No se ha propuesto nombre ni de símbolo para el elemento 86, pero se lo llama generalmente emán (Em), porque tres de sus isótopos son las conocidas «emanaciones», radón, torión y actinión; Seaborg menciona otros tres isótopos artificiales seguros, todos ellos emisores α como aquellas, y que se producen por trasmutación α de sendos isótopos, también artificiales, del radio. Es curioso que la familia $4k + 1$ es la única que no contiene ningún isótopo del emán.

§ 13. - Ejemplos de reacciones nucleares.

Damos a continuación, en el cuadro VI algunos ejemplos de los tipos de reacciones nucleares que hasta 1935 habían conducido a núcleos estables, según la tabla de Evans y Livingston (E. S.). Con el descubrimiento de la radioactividad artificial estas investigaciones quedaron relegadas a segundo plano, en parte por la dificultad que presentan. Damos, en cada ejemplo, el isótopo del elemento bombardeado afectado por la reacción.

CUADRO VI

α, n	${}^3\text{Li}^7; {}^4\text{Be}^9; {}^5\text{B}^{11}$	d, p	${}^1\text{H}^2; {}^3\text{Li}^6; {}^7\text{N}^{14}$	n, γ	${}^{39}\text{Y}; {}^{48}\text{Cd}; {}^{80}\text{Hg}$
α, p	${}^5\text{B}^{10}; {}^7\text{N}^{14}; {}^{15}\text{P}^{31}$	d, n	${}^1\text{H}^2; {}^4\text{Be}; {}^{13}\text{Al}^{27}$	p, α	${}^1\text{Li}^6; {}^3\text{Li}^7; {}^7\text{F}^{19}$
d, α	${}^3\text{Li}^6; {}^7\text{N}^{14}; {}^{13}\text{Al}^{27}$	n, α	${}^3\text{Li}^6; {}^8\text{O}^{16}; {}^{10}\text{Ne}^{20}$	γ, n	${}^3\text{H}^2; {}^4\text{Be}^9 (?)$

cia esta familia natural. No es, por tanto, en vigor de verdad una rama de la familia del uranio, sino otra de este elemento, independiente de la anterior. En los cuadros IV y V, que son prolongación del III, hemos representado estas tres familias.

Con la obtención, en cantidades ponderables, del neptunio 237 ($A = 4 \times 59 + 1$) fué posible seguir el desarrollo de la familia que faltaba, $k_0 = 1$, $A = 4k + 1$, lo que se hizo en Estados Unidos y Canadá, con intervención de un gran número de físicos y de químicos [*Phys. Rev.* 72, 252 y 253 (1947)]. Los resultados obtenidos están representados también en los mencionados cuadros, con indicación de los períodos de semi-desintegración (no hemos incluido los de las familias naturales, que se consignan en tablas corrientes (p. ej. *Handb. d. Phys.*; XXII, pág. 274 y sig.). Todos los miembros de esta familia son, desde luego, artificiales; entre ellos están los ya mencionados 87 francio 225 y 85 astatio 221, ambos α emisores y que se suceden en aquella. Nótese que la familia comienza en el plutonio 241 o en su isóbaro del curio (cuadro III). En verdad el origen de una familia artificial no puede ser bien definido. Además esta familia no termina como las tres naturales en sendos isótopos del plomo, sino en el único componente estable del bismuto, 209 (cuadro V).

En nuestros cuadros hemos incluido los símbolos de los que se denominaban elementos radioactivos naturales, aunque ya sabemos que no todos ellos son diferentes «elementos», sino a menudo, diferentes isótopos, aquellos símbolos y los nombres

Dijimos que en la tabla de isótopos de Seaborg (S., 1944) figuraban unos treinta tipos de reacciones nucleares; son los que hemos incluido en el cuadro VII indicándolos con una flecha. Las partículas de mayor energía de que entonces se podía disponer eran las producidas por el ciclotrón de Berkeley de 66 pulgadas (partículas α de hasta 40 MeV); ya dijimos que estas son, aproximadamente cinco veces más energéticas que las partículas α naturales de mayor energía. Posteriormente, la construcción del ciclotrón de 184 pulgadas (4,6 mt; este es el diámetro de las piezas polares del electroimán!) con frecuencia modulada, ha permitido producir partículas α , y deuterones de energías hasta 400 y 200 MeV, respectivamente. (La máxima energía obtenible con un ciclotrón es proporcional a la masa de las partículas aceleradas); es decir, energías diez veces mayores que las precedentes. Con ellas; el campo de las reacciones nucleares se ha ampliado extraordinariamente; y sin duda, se ampliará todavía mucho más. También se amplió el campo de las fotodesintegraciones (cuadro VII e) utilizando rayos γ de gran energía producidos por «frenado» en tungsteno de haces de electrones de 100 MeV, obtenidos con el ciclotrón de la General Electric Co. Desgraciadamente, un gran número de resultados son todavía «reservados», es decir, sólo comunicados a algunos físicos norteamericanos especialistas, como puede verse en la bibliografía de Seaborg y Perlman (S. P.; son todas las consignadas con números entre 100 y 200, para cada letra inicial); y muchos otros deben ser estrictamente secretos.

CUADRO VII

a) Reacciones nucleares producidas con partículas α

$(\alpha \rightarrow n)$	$\{ {}^6\text{C}^{12}; {}^{24}\text{Cr}^{50}; {}^{50}\text{Sn}^{118}$ $\{ {}^{48}\text{Cd}^{116}; {}^{56}\text{Ba}^{138}$	β^+, κ β^-	$(\alpha \rightarrow p)$	$\{ {}^{12}\text{Mg}^{24}; {}^{20}\text{Ca}^{44}; {}^{46}\text{Pd}^{108}$ $\{ {}^{20}\text{Ca}^{40}; {}^{22}\text{Ti}^{48}; {}^{28}\text{Ni}^{58}$	β^- β^+, κ β^+, κ β^-
$(\alpha \rightarrow 2n)^{(1)}$	$\{ {}^{33}\text{As}^{75}; {}^{56}\text{Ba}^{137}; {}^{92}\text{U}^{235}$ $\{ {}^{83}\text{Bi}^{209}; {}^{92}\text{U}^{238}$	β^+, κ α	$(\alpha \rightarrow pn)^{(2)}$	$\{ {}^{27}\text{Fe}^{54}; {}^{47}\text{Ag}^{107}; {}^{92}\text{U}^{233}$ $\{ {}^{18}\text{Ar}^{40}; {}^{82}\text{Pb}^{208}$	β^- β^+, κ β^-
$(\alpha, 3n)$	$\{ {}^{47}\text{Ag}^{107}; {}^{79}\text{Au}^{197}; {}^{83}\text{Bi}^{209}$ $\{ {}^{92}\text{U}^{233}; {}^{94}\text{Pu}^{239}$	κ, β^+ α	$\alpha, p, 2n$	$\{ {}^{90}\text{Th}^{232} (\beta^-); {}^{11}\text{Pa}^{231} (\alpha); {}^{92}\text{U}^{233} (\kappa)$ $\{ {}^{47}\text{Ag}^{107} (\kappa); {}^{90}\text{Th}^{232} (\beta^-); {}^{92}\text{U}^{235} (\kappa)$	β^- β^+, κ β^-
$\alpha, 4n$	$\{ {}^{90}\text{Th}^{232}; {}^{92}\text{U}^{238}$ $\{ {}^{77}\text{Ir}^{191}$	α κ, β^+	$\alpha, 3p, n$	$\{ {}^{91}\text{Pa}^{231} (\alpha); {}^{92}\text{U}^{235} (\kappa)$ $\{ {}^{49}\text{In}^{115}$	β^- β^+, κ β^-
$\alpha, 5n$	$\{ {}^{82}\text{Pb}^{206}; {}^{94}\text{Pu}^{239}$ $\{ {}^{83}\text{Bi}^{209}; {}^{90}\text{Th}^{232}; {}^{92}\text{U}^{238}$	α α	$\alpha, p, 4n$	$\{ {}^{92}\text{U}^{238}; {}^{93}\text{Np}^{237}$ $\{ {}^6\text{C}^{12}; {}^{91}\text{Pa}^{231}$	β^- β^+, κ β^-
$\alpha, 6n$	$\{ {}^{82}\text{Pb}^{207}; {}^{90}\text{Th}^{232}; {}^{92}\text{U}^{235}$ $\{ {}^{90}\text{Th}^{232}$	α α	$\alpha \rightarrow \alpha$		
$\alpha, 7n$					
$\alpha, 8n$					

(1) En la tabla (S) había sólo un ejemplo; en (S. P.) hay más de veinte.

(2) En (S) había dos ejemplos seguros y uno dudoso; en (S. P.) hay unos diez.

b) Reacciones nucleares producidas con neutrones

$(n \rightarrow \alpha)$	$\{ {}^4\text{Be}^9; {}^{15}\text{P}^{31}; {}^{82}\text{Pb}^{208}$ $\{ {}^{34}\text{Se}^{74}; {}^{42}\text{Mo}^{92}$	β^- β^+, κ	$(n \rightarrow \gamma)$	$\{ {}^4\text{Be}^9; {}^{25}\text{Mn}^{55}; {}^{73}\text{Bi}^{209}$ $\{ {}^{24}\text{Cr}^{50}; {}^{32}\text{Ge}^{70}$	β^- β^+, κ β^+, κ
n, α, n	$\{ {}^{29}\text{Cu}^{65}$ $\{ {}^8\text{O}^{16}$	β^- β^+	$(n \rightarrow p)$	$\{ {}^{7}\text{N}^{14}; {}^{31}\text{Ga}^{69}; {}^{83}\text{Bi}^{209}$ $\{ {}^{23}\text{Ni}^{58}; {}^{48}\text{Cd}^{106}$	β^- β^+, κ β^+, κ
$n, \alpha, 2n$			$n \rightarrow p, 2n$	$\{ {}^{16}\text{S}^{32}$ $\{ {}^{7}\text{N}^{14}; {}^8\text{O}^{16}$	β^+ β^+
$n \rightarrow n^{(1)}$	$\{ {}^{38}\text{Sr}^{87}; {}^{79}\text{Au}^{197}; {}^{82}\text{Pb}^{204}$ $\{ {}^6\text{C}^{12}; {}^{24}\text{Cr}^{52}; {}^{82}\text{Pb}^{204}$	T. I. β^+, κ	$n, p, 3n$		
$(n \rightarrow 2n)$	$\{ {}^{28}\text{Ni}^{46}; {}^{81}\text{Ti}^{205}$ $\{ {}^6\text{Li}^6; {}^8\text{B}^{10}; {}^7\text{N}^{15}$	β^- est.			
$n \rightarrow t$					

(1) Todas conducen a isómeros de núcleos estables.

c) Reacciones nucleares producidas con deuterones

$(\alpha \rightarrow p)$	$\{ {}^4\text{Be}^9; {}^{47}\text{Ag}^{107}; {}^{73}\text{Ta}^{181}$ $\{ {}^{24}\text{Cr}^{50}; {}^{32}\text{Ge}^{70}$	β^- β^+, κ	$(d \rightarrow n)$	$\{ {}^8\text{B}^{10}; {}^{42}\text{Mo}^{95}; {}^{56}\text{Ba}^{136}$ $\{ {}^{20}\text{Ca}^{48}; {}^{48}\text{Cd}^{113}$	β^+, κ β^-
$d, 2p$	$\{ {}^{47}\text{Ag}^{109}$ $\{ {}^{47}\text{Ag}^{107} (?)$	β^- κ	$(d \rightarrow 2n)$	$\{ {}^{17}\text{Cl}^{37}; {}^{29}\text{Cu}^{65}; {}^{80}\text{Hg}^{201}$ $\{ {}^{20}\text{Ca}^{48}; {}^{74}\text{W}^{186}$	β^+, κ β^-
$d \rightarrow p, 2n$			$(d, 3n)$	$\{ {}^{29}\text{Cu}^{63}; {}^{73}\text{Pt}^{194}; {}^{92}\text{U}^{235}$ $\{ {}^{83}\text{Bi}^{209}; {}^{90}\text{Th}^{230}; {}^{93}\text{Np}^{237}$	κ α
$d, p, 3n$	$\{ {}^{29}\text{Cu}^{63}; {}^{32}\text{Ge}^{70}; {}^{33}\text{As}^{75}$ $\{ {}^{32}\text{Ge}^{70}; {}^{73}\text{Ta}^{181}$	β^+ κ	$d, 4n$	$\{ {}^{45}\text{Rh}^{103}; {}^{57}\text{La}^{139}; {}^{81}\text{Ti}^{203}$ $\{ {}^{92}\text{U}^{233} (\alpha); {}^{92}\text{U}^{238} (\beta^-)$	κ α
$\alpha, p, 4n$			$d, 5n$	$\{ {}^{33}\text{As}^{75}; {}^{48}\text{Rh}^{103}; {}^{51}\text{Sb}^{121}$ $\{ {}^{33}\text{As}^{75} (\beta^+); {}^{90}\text{Th}^{232} (\alpha, \kappa)$	κ α, κ
$d, p, 5n$			$d, 6n$	$\{ {}^{90}\text{Th}^{232}$ $\{ {}^{90}\text{Th}^{232}$	α α
$d, p, 6n$			$d, 7n$	$\{ {}^{92}\text{U}^{238}$ $\{ {}^{92}\text{U}^{238}$	α, κ α
$(d \rightarrow \alpha)$	$\{ {}^{10}\text{Ne}^{20}; {}^{20}\text{Ca}^{40}; {}^{34}\text{Se}^{76}$ $\{ {}^{12}\text{Mg}^{24}; {}^{28}\text{Ni}^{62}; {}^{78}\text{Re}^{187}$	β^+, κ β^-	$d, 8n$		
$d, 2\alpha$	$\{ {}^{33}\text{As}^{75}$ $\{ {}^{28}\text{Ni}^{64}; {}^{42}\text{Mo}^{100}; {}^{92}\text{U}^{233}$	β^- β^-	$d, 9n$		
d, α, n	$\{ {}^8\text{B}^{10} (\kappa); {}^{42}\text{Mo}^{94} (\text{T. I.})$ $\{ {}^{33}\text{As}^{75}$	β^- κ	$(d \rightarrow t)$	$\{ {}^9\text{F}^{19}; {}^{29}\text{Cu}^{63}; {}^{47}\text{Ag}^{107}$ $\{ {}^4\text{Be}^9; {}^{50}\text{Sn}^{124}; {}^{92}\text{U}^{238}$	β^+, κ β^-
$d, \alpha, 2n$			d, t, n	$\{ {}^4\text{Be}^9$ $\{ {}^6\text{C}^{12}$	κ β^+
$d, \alpha, 5n$			d, d, n		
$d \rightarrow \alpha, p$	$\{ {}^{13}\text{Al}^{27}; {}^{17}\text{Cl}^{35}; {}^{33}\text{As}^{75}$ $\{ {}^{29}\text{Cu}^{65}$	β^- β^-	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\{ {}^{56}\text{Ba}^{138} (?)$	β^-
d, α, p, n					
$d, \alpha, p, 2n$					

d) Reacciones nucleares producidas con protones

$(p \rightarrow n)$	$\{ {}^6\text{Li}^7; {}^{14}\text{Si}^{30}; {}^{41}\text{Cb}^{93}$ $\{ {}^{20}\text{Ca}^{48}; {}^{57}\text{Ce}^{142}$	β^+, κ β^-	$p \rightarrow \alpha$	$\{ {}^8\text{B}^{10} (\kappa); {}^{28}\text{Ni}^{64} (\beta^-)$ $\{ {}^{38}\text{Sr}^{87} (?) ; {}^{49}\text{In}^{115}$	β^+ T. I.
$p, 2n$	$\{ {}^{73}\text{Bi}^{209} (\alpha); {}^{92}\text{U}^{235} (\kappa)$ $\{ {}^8\text{B}^{10}; {}^{12}\text{Mg}^{25}; {}^{46}\text{Pd}^{105}$	β^+ β^-	$p \rightarrow p^{(1)}$	$\{ {}^6\text{C}^{12}; {}^{29}\text{Cu}^{65} (\beta^+, \beta^-, \kappa); {}^{51}\text{Sb}^{121}$ $\{ {}^{51}\text{Sb}^{122}$	β^+ κ
$(p \rightarrow \gamma)$			$p, p, 2n$		

(1) Conducen a un isómero de un núcleo estable. Los ejemplos dados son los únicos que consigna la tabla (S. P.), y el primero es dudoso.

e) Reacciones nucleares producidas por diversas partículas: e^- , ${}^2\text{He}^3$, t

e^-, e^-	${}^{87}\text{Sr}$; ${}^{107}\text{Ag}$ y 109 ; ${}^{111}\text{Cd}$	T. I.	t, p	${}^{59}\text{Co}$; ${}^{103}\text{Rh}$	β^-
e^-, e^-, n	${}^{107}\text{Ag}$ (β^+); ${}^{109}\text{Ag}$ (β^-)	—	t, n	${}^{16}\text{O}$; ${}^{32}\text{S}$	β^+
${}^2\text{He}^3 \dots p$	${}^{30}\text{Si}$	β^+	$t, {}^2\text{He}^3$	${}^{109}\text{Ag}$	β^-

f) Reacciones nucleares producidas por rayos γ (fotodesintegraciones)

$(\gamma \rightarrow n)$	${}^{16}\text{O}$; ${}^{40}\text{Ca}$; ${}^{46}\text{Zn}$	β^+	$\gamma, n, 3 p$	${}^{28}\text{Si}$	β^-
	${}^{71}\text{Ga}$; ${}^{130}\text{Ta}$	β^-	$(\gamma \rightarrow p)$ (1)	${}^7\text{Li}$; ${}^{30}\text{Si}$; ${}^{111/2/3}\text{Cd}$	β^-
$\gamma, 2 n$	${}^{31}\text{P}$; ${}^{39}\text{K}$; ${}^{63}\text{Cu}$	β^+	$\gamma, 2 p$	${}^{27}\text{Al}$; ${}^{31}\text{P}$; ${}^{63}\text{Cu}$	β^-
γ, n, p	${}^{70}\text{Ge}$	β^+	$\gamma, p, 2 n$	${}^{14}\text{N}$	β^+
$\gamma, n, 2 p$	${}^{27}\text{Al}$	β^-	γ, α, n (2)	${}^{16}\text{O}$ (?); ${}^{23}\text{Na}$	β^+

(1) En (S) sólo figuraban dos ejemplos; en (S. P.) hay unos quince.

(2) Podrían ser $(\gamma, 2 p, 3 n)$.

g) Mutaciones (excitaciones) nucleares por rayos X (1)

${}^{83}\text{Kr}$; ${}^{87}\text{Sr}$; ${}^{111}\text{Cd}$; ${}^{113/5}\text{In}$	T. I.	${}^{176}\text{Lu}$	β^-
${}^{197}\text{Au}$; ${}^{199}\text{Ag}$			

(1) Todos (unos diez ejemplos) son isómeros de núcleos estables, y se transforman por T. I., excepto el ${}^{113}\text{In}$, en que ambos isómeros son radionucleos.

En el cuadro VII hemos agregado ejemplos consignados en la mencionada tabla, que no figuraban en la anterior, (los tipos correspondientes están indicados con una coma). No pretendemos que la compilación sea completa. En algunos casos, cuando son eyectadas varias partículas y/o de más de una clase, por ejemplo: $(\alpha, p, 3n)$, no debe considerarse que tales partículas han sido reconocidas, ni interpretarse que el orden en que se las nombra significa el orden en que son producidas en cada proceso elemental. El procedimiento seguido es generalmente el siguiente: se bombardea un cierto elemento; se separan químicamente los radioisótopos producidos y se determinan sus períodos de semi-desintegración; si estos coinciden con los de isótopos conocidos del elemento obtenido, se los puede individualizar y prever el tipo de la reacción. Consideraciones energéticas y teóricas pueden corroborar estas previsiones. Se advierte así que los resultados antes obtenidos con partículas de menores energías son indispensables para interpretar estos nuevos.

No hemos incluido en nuestro cuadro las denominadas «reacciones de fisión», porque no son reacciones en sentido estricto, ya que sus productos no quedan determinados por las condiciones en que se las produce. Tales «reacciones» se pueden obtener con partículas α , deuterones y neutrones (y en el caso del uranio también con rayos γ), con elementos a partir del tántalo, $Z = 73$ [I. Perlman, etc., *Phys. Rev.* **72**, 352 (1947)].

En la primera columna del cuadro se consigna el «tipo» de la reacción; en la segunda algunos ejemplos de isótopos (estables generalmente), que la producen al ser bombardeados. Con estos datos es fácil determinar cual es, en cada caso, el radioisótopo producido (§ 1). Finalmente, en la tercera columna se indica la clase de emisión de este

último (1) (no del isótopo bombardeado, que generalmente es estable). Sucede en la gran mayoría de los casos que para cada tipo de reacción y si esta es frecuente, hay una clase de emisión que es muy preponderante; en tales casos hemos indicado por lo menos un ejemplo más de la clase preponderante.

De la frecuencia de la reacción dan una idea los paréntesis usados, como en el caso del cuadro I. Cuando escribimos el «tipo» sin paréntesis (primera columna) ello significa que los ejemplos consignados en (S. P.) no alcanzan a diez; a veces hay solo uno seguro.

Nótese que solo figura un tipo de reacción (d, d^n) que produzca deuterones, el cual figura en S. P. un solo ejemplo; además la reacción podría ser en este caso: $(d, p, 2n)$, pues no se identificaron las partículas eyectadas. En cambio, varias reacciones producen tritones, que es núcleo radioactivo ($T = 12, 1^3$); siendo, como se sabe, estable el de deuterio.

No hemos incluido en el cuadro otros procesos nucleares obtenidos con proyectiles de gran energía: α y d de 400 y 200 MeV, respectivamente, con los cuales se observan actividades que corresponden a radioisótopos que difieren considerablemente en cuanto a número atómico y de masa con el elemento bombardeado. Así, por ejemplo, bombardeando arsénico ($Z = 33$), cuyo único componente estable es el $A = 75$, se observa la actividad del cloro ($Z = 17$) de masa $A = 39$, conjuntamente con muchos otros. Diversas reacciones son posibles para llegar a dicho resultado, porque no se puede excluir la posibilidad de que se intercale alguna cadena de radioisótopos emisores de positrones de vida muy breve, entre los productos inmediatos de la reacción y las actividades observadas.

El proceso mencionado, al que se designa como «evaporación» del núcleo, está indicado en la tabla

(1) A veces se la indica en la columna 2ª, entre paréntesis.

(S. P.) en la forma: $As - d - 17Z38$ a lo que significa que el núcleo compuesto, después de captar al proyectil ($Z = 33 + 1 = 34$, $A = 75 + 2 = 77$) pierde 17 unidades de carga ($34 - 17 = 17$), y 38 de masa ($77 - 38 = 39$) para dar el 17 cloro 39. A esto mismo se llega en el proceso: $Cu(\alpha, 14Z28\alpha)$, suponiendo que la reacción afecta al cobre ($Z = 29$) de masa 63, que es su isótopo estable más abundante (69,1 %).

Agradezco al Señor Adolfo Farengo del Corro la revisión de los originales y de las pruebas.

T. I.

BIBLIOGRAFIA (1)

- H. PETERSON y G. KIRSCH. — « Atomzerstrümmerung ». Leipzig (1926).
M. DE BROGLIE. — « Désintégration artificielle des éléments ». París (1931). *Act. scient.*, n° 23.

- L. LEPRINCE-RINQUET. — « Les transmutations artificielles ». París (1933). *Act. scient.*, n° 55.
F. JOLLIOT e I. CURIE. — « Radioactivité artificielle ». París (1935). *Act. scient.*, n° 199.
D. EVANS y M. STANLEY LIVINGSTON. — « A correlation of nuclear disintegration Processes ». *Rev. of Mod. Phys.* 7, 229 (1935).
J. M. CORK. — « Radioactivity and nuclear physics ». New York (1947). Hay una traducción francesa.
J. J. LIVINGOOD y G. T. SEABORG. — « A table of included radioactivities ». *Rev. of Mod. Phys.* 12, 30 (1940).
G. T. SEABORG. — « Table of isotopes ». *Rev. of Mod. Phys.* 16, 1 (1944).
G. T. SEABORG y I. PERLMAN. — « Table of isotopes ». *Rev. of Mod. Phys.* 20, 585 (octubre, 1948).
O. HAHN. — « Desintegración atómica y nuevos elementos artificiales ». Barcelona (1948).
PENTONIUM PROJECT. — « Nuclei formed in fission; etc. ». *Jour. of the Am. Chem. Soc.* 68, 2411 (1946).
E. SEGRE y H. C. HELMHOLTZ. — « Nuclear isomerism ». *Rev. of Mod. Phys.* 21, 271 (1949).

(1) Salvo las publicaciones en *Act. scient.* y la (E. S.), las restantes tienen amplia bibliografía, a la cual, en pequeñísima parte, hemos recurrido; pero en general nos hemos abstenido de citarla.

Resúmenes de Tesis

Presentadas para optar al título de Doctor en Química en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires.

El número que encabeza los resúmenes corresponde al registro de la Biblioteca de la Facultad. Entre paréntesis figura el padrino de tesis.

546. JOSÉ MARÍA FREIJÓ y CARLOS ALBERTO SIERRA. — *Investigación de cobre, manganeso, molibdeno y vanadio en aceros especiales aplicando técnicas de ensayos a la gota.* (Dr. A. Ruspini). — Se efectúa un estudio crítico de las reacciones a la gota para los elementos citados, recomendando las técnicas más convenientes para la aplicación en aceros especiales, e indicando sensibilidad e interferencias.

547. JOSÉ CARLOS FERNÁNDEZ. — *Estudio de la composición química del aceite de Cynara Cardunculus L.* (« Cardo Castilla ») (Dr. P. Cattaneo). — Estudio de la composición del aceite de semilla de Cynara Cardunculus L. (« Cardo Castilla »), obtenido por extracción con éter de petróleo de semillas maduras. Se determinaron constantes físicas y químicas. Se calculó la composición química en ácidos grasos.

548. VICTORIANA G. DE GARRONE. — *Identificación y valoración colorimétrica de alcohol isopropílico en los alcoholes desnaturalizados.* — Estudia varias reacciones de identificación para el isopropanol y la acetona, recomendando para el isopropanol la reacción con aldehído metanitrobenzoico, y para la acetona las reacciones con aldehído salicílico o vainillina. La colorimetría por comparación visual y por fotocolorimetría de acetona o isopropanol oxidado mediante aldehído salicílico o vainillina dan resultado satisfactorio. Se propone un método para la valoración de isopropanol en los alcoholes desnaturalizados.

550. HÉCTOR A. BARONE. — *Estudios teóricos y prácticos sobre combustibles para motores diesel por enriquecimiento de la mezcla explosiva.* (Ing. A. Estrada). — Preparación, estabilización y ensayos sobre el motor, de suspensiones alemanas quasi-coloidales en concentraciones crecientes.

553. JUAN C. CASSON. — *Método volumétrico rápido para la determinación de calcio; su aplicación a la determinación de riqueza de calces.* — Se modifica el método de Carvalho Ferreira, utilizando hierro ferroso y ferriicianuro de potasio como indicador del punto final, en la precipitación

del oxalato de calcio. Los errores son del orden de 1 %, por defecto. El método es aplicable a la determinación rápida de calcio en calces.

555. LUCÍA C. J. A. CONCHES. — *La investigación de litio en forma de arseniato trilitico.* — La reacción cualitativa es menos sensible que la investigación como fosfato. La aplicación cuantitativa conduce a errores de 2 % por defecto, en las mejores condiciones. El arseniato de litio puede aplicarse a la investigación cualitativa microquímica.

558. JUAN P. GUGLIAMELLI. — *El dosaje fotométrico de creatina y creatinina.* — Se describen condiciones experimentales que permiten la dosificación fotométrica de creatinina en concentraciones 0,005 M y 0,008 M. También se describen condiciones experimentales que permiten la dosificación de creatina. Acompaña una abundante bibliografía.

559. JUANA SCHARGRODSKY. — *Estudio de la reacción de Zimmermann para la determinación de los 17-ceto-esteroides en sus diversas fases, comparándola al mismo tiempo con otros métodos.* (Dr. J. Mendive). — Se determinaron andrógenos urinarios según la reacción de Zimmermann, en orina de veinte y cuatro horas, de niños, adultos jóvenes (hasta 40 años) y adultos mayores de 48 años, normales. Las cantidades de andrógenos son bajas hasta el momento de la pubertad, en que aumentan hasta alcanzar el máximo en la adultez, al final de la cual comienzan a descender hasta valores insignificantes.

562. NELLY S. GARCÍA. — *Nueva reacción para la valoración de nitritos.* — El ácido sulfanílico diazotado por el nitrito se conjuga con 8-hidroxiquinolina. La sensibilidad es mucho mayor que en los métodos usuales (0,2 µg/l). Las interferencias de hierro y magnesio se eliminan fácilmente por agregado de agua de cal y filtración. Se aplica la reacción a la fotocolorimetría, cumpliéndose la ley de Beer.

563. DORA G. DE KOWALEWSKI. — *Nuevo método para la calibración de emulsiones fotográficas.* (T. Isnardi). — Se describe la realización de un método para la determinación de la curva característica de la emulsión fotográfica en la que se utiliza una lámpara de incandescencia calibrada en forma adecuada como fuente luminosa de intensidad variable. Se determina la relación entre la intensidad de la

luz que emite dicha lámpara a una longitud de onda determinada y la diferencia de potencial entre los bornes de la mismas. La intensidad de la luz se mide en unidades arbitrarias mediante una célula fotoeléctrica y un amplificador electrométrico. Se efectúa, luego, mediante un espectrógrafo, una serie de exposiciones a tiempo constante e intensidad variable, utilizando como fuente luminosa, la lámpara calibrada. Se efectúa la densimetría de las «marcas de densidad» así obtenidas a la longitud de onda a la cual se calibró la lámpara. Habiéndose registrado las diferencias de potencial existentes entre los bornes de la lámpara al momento de efectuar las diversas exposiciones, se obtiene la función que relaciona el ennegrecimiento de la placa fotográfica con la exposición que la impresionó. Se presentan los resultados obtenidos en dos tipos de emulsión.

564. BEATRIZ NOIR. — *Contribución al estudio de la proteína tromboplástica.* — En este trabajo se han estudiado las similitudes y diferencias en la constitución química, actividad coagulante y relaciones entre ambas, de tromboplastinas de diferentes órganos (pulmón y placenta humana y vacunos), obtenidas por el método de Chargaff (precipitaciones sucesivas con sulfato de amonio, de extractos salinos de órganos). Como aportes al conocimiento de la proteína tromboplástica figuran: 1° Su obtención de placenta vacuna; 2° Separación, análisis y fraccionamiento de los fosfátidos de tromboplastinas placentarias humana y vacuna; 3° Estudio de la influencia del tiempo en la constitución química y actividad coagulante de tromboplastina de pulmón vacuno.

565. ZULEMA MERTNOFF. — *Estudio del Mycobacterium Butiricum y de sus fracciones como coadyuvantes en la inmunización contra el virus de la influenza* (Dr. A. Sordelli). — Se estudia el efecto coadyuvante del Mycobacterium Butiricum y de sus fracciones, grasa y libre de grasa, en la inmunización contra el virus de la influenza en conejos y ratones. En los casos en que se empleó falba y aceite de parafina unidos a las fracciones del Mycobacterium, se demostró que estas resultan más eficientes que la bacteria entera.

566. BEATRIZ DORFMAN. — *Determinación del ion fosfato en aguas: su aplicación a aguas del país, considerando las interferencias presentes.* — Se estudian los métodos colorimétricos de Bolz y Mellon y de Truog y Meyer. El último es más sensible. En ambos métodos interfiere el arsénico.

567. EVA M. DE BRIUOLO. — *Sobre la destilación molecular de aceites vegetales* (Dr. P. Cattaneo). — Estudia la destilación molecular de aceites vegetales de muy distinto índice de iodo, comprobando que los aceites no secantes ensayados son los que experimentan menor polimerización durante la destilación y los secantes experimentan mayor polimerización cuanto mayores son sus índices de iodo. Los índices de iodo de los destilados de aceites secantes y semisecantes son semejantes a los de los aceites de origen. Los destilados de aceite de semilla dan reacción negativa de Pellier y los de aceite crudo de algodón no acusan la reacción de Halphen.

568. J. CARLOS TUJA. — *Estudio de la reacción del nitrato mercurioso con las formas enólicas (Reacción Zappi). Su aplicación a los nitroderivados* (Dr. E. Zappi). — En este trabajo se continúa estudiando la acción del nitrato mercurioso sobre las formas enólicas, y en particular el caso de los ésteres de los nitroácidos primarios, secundarios y terciarios y las nitroparafinas.

Comprueba que el nitroacetato de etilo, el nitromalonato de etilo y el malonato de etilo no acusan reacción positiva en el cloruro férrico, aun cuando el cuerpo está parcialmente enolizado, siendo en cambio positiva la reacción con el nitrato mercurioso.

Verifica que un grupo de hidrocarburos nitrados: el nitroetano, el nitropropano y el nitroisopropano no acusan reacción positiva con este reactivo.

En los casos estudiados comprueba que, cuando el dosaje del enol según Kurt H. Meyer acusa un porcentaje apreciable, con el nitrato mercurioso siempre es positiva, no sucediendo lo mismo con el cloruro férrico.

569. MARCOS LERNER. — *Estudio crítico de los principales métodos colorimétricos para la determinación del ion fosfato (PO_4^{3-}) en especial el del azul de molibdeno, considerando las principales interferencias.* — Se investigan las variantes del método del azul de molibdeno según Färber y Youngburg, Fontaine, Robinson y Wirth, y Kiton y Mellon, estableciendo sus características y las interferencias observadas.

573. LIDIA P. BLANCO DE RUELLA. — *Determinación de pequeñas cantidades de arsénico. Su aplicación a la determinación de arsénico en aguas.* — Se combina la generación de arsina según Gutzeit con la fotocolorimetría según el método del azul de molibdeno. La sensibilidad es del orden de 1 μg . Como reductor en la reacción final se usa sulfato de hidrazina. La recuperación de la arsina se efectúa por absorción y oxidación del arsénico en solución de hipobromito de sodio. La recuperación es satisfactoria, usándose un aparato de diseño muy simple. La reacción final cumple la ley de Beer. El método es aplicable al análisis de aguas.

574. J. SAHOVALER. — *Estudio de la hidrólisis sulfúrica de maderas argentinas* (Dr. C. Gini Lacorte). — Se dosan celulosa y pentosanos del material utilizado (saucé álamo), especificando la técnica seguida. De las experiencias de fermentación se dedujo cuál de las cepas probadas fue la más activa y cuáles los rendimientos máximos. Se ensayó una recuperación del SO_4H_2 empleado por extracción con alcohol etílico y se sugiere cómo recuperar el alcohol.

575. ROSA ROSENBLATT. — *Acción del isocianato de fenilo sobre toxina diftérica.* — En esta tesis se ha estudiado la acción del isocianato de fenilo sobre toxina y anatoxina diftéricas, verificándose luego las características antigénicas de los productos resultantes de dicha acción. La autora ha observado: 1° que existe una relación lineal entre la cantidad de isocianato agregado a la toxina y la pérdida del valor de combinación de la misma; 2° que la dosis de isocianato que determina aproximadamente 50 % de su valor de combinación, el compuesto toxoide-isocianato no se muestra capaz de engendrar toxina diftérica.

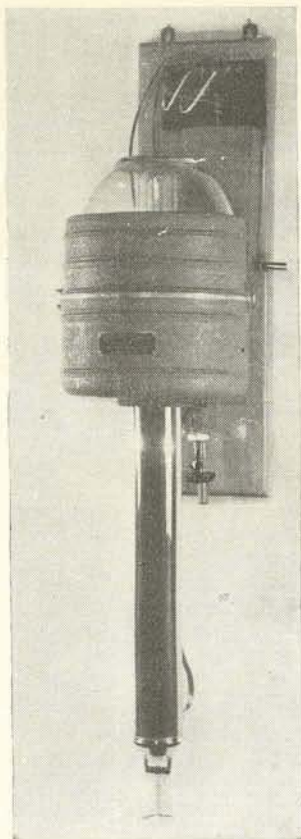
576. M. H. PAPPALARDO. — *Análisis de los líquidos extraembrionarios de huevos de gallina normales e inoculados con virus A de influenza* (Dr. A. Sordelli). — Se estudian métodos para extraer cuantitativamente los líquidos alantoideo y amniótico de huevos de gallina en desarrollo y para dosar nitrógeno en sus distintas combinaciones. Se analizan huevos normales e inoculados con virus A de influenza, indicando la variación de nitrógeno excretado o acumulado en el líquido alantoideo de los embriones infectados, durante la incubación.

577. ELENA R. ALVAREZ. — *Investigación y determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones de paladio por medio de 1-nitroso-2-naftol y 2-nitroso-1-naftol.* — Los compuestos de paladio con los dos reactivos citados se extraen con solventes orgánicos, obteniendo colores anaranjado con el 1-nitroso-2-naftol, y violeta amatista para el 2-nitroso-1-naftol. El último es más característico. En medio alealino el exceso de reactivo pasa a fase acuosa, y se somete a fotocolorimetría el compuesto de paladio remanente en el solvente. La sensibilidad es de 0,2 μg y 0,3 μg por ml, respectivamente. Interfieren cobre, cobalto, níquel, hierro y cromo. No interfieren titanio y circonio. Se indican modificaciones para eliminar la interferencia de cobre, cromo y hierro. Los compuestos cumplen la ley de Beer. La extracción del complejo paladio-2-nitroso-1-naftol con tolueno permite la aplicación de la colorimetría a este extracto.

578. JOSÉ WAINHAUS. — *Asfaltos argentinos* (Dr. C. Gini Lacorte). — Se ensayaron diversas mezclas compuestas por asfaltos y agregados minerales del tipo silíceo con ácidos ClH , SO_4H_2 , NO_3H , a distinta concentración, estudiando la variación del ataque con el transcurso del tiempo. Se obtuvieron mezclas asfálticas aptas para su uso en pisos industriales, tanques y revestimientos en general, donde se produce acción corrosiva de ácidos.

	Pág.		Pág.
BELL, D. J. — Introduction to carbohydrate biochemistry (Libro)	72	HEINRICH, CURT F. J. — Los métodos de la química analítica cualitativa	66
BERGMANN ERNESTO. — Nuevas reacciones en la serie del acetileno	99	ISNARDI, TEÓFILO. — Reacciones nucleares	112
EUSCH, RODOLFO H. — Las teorías de la combinación química. 1ª parte	3	LANG, RUTH. — Laboratory and Workshop notes (Libro)	106
— — 2ª parte	37	LANTOS, FEDERICO E. — Estudio matemático de observaciones ópticas	55
CHANUSSOT, PABLO. — La síntesis asimétrica	17	Mc MILLAN, JUAN A. — Josiah Willard Gibbs (1839-1903)	59
D'ALESSIO, JUAN T. — Francis William Aston (1881-1946)	29	MITTELMAN, NAUM. — Cromatografía de absorción y partición	73
D'ALESSIO, JUAN T. — Un poco de historia de la termodinámica. Algunos aspectos de la obra científica de Clausius	107	RANSHAW, G. S. — New Scientific Achievements (Libro)	72

	Pág.		Pág.
Acetileno, Nuevas reacciones en la serie del, — E. BERGMANN	99	Inscripción por materias. La, (Editorial)	97
Aston, Francis William, (Biografía). — J. T. D'ALESSIO	29	Justo, Felipe A. — Nota necrológica	93
Bridgman, Percy Williams (Premio Nobel)	61	Laboratory and Workshop notes (Libro). — R. LANG	106
Carbohydrate biochemistry. Introduction to (Libro). D. J. BELL	72	Libros. Comentario de	72 y 106
Combinación química. Las teorías de la, — R. H. BUSCH 1ª parte	3	Muller, Hermann Joseph (Premio Nobel)	62
2ª parte	37	Northrop, John Howard (Premio Nobel)	61
Comentarios	2	Nuevo Edificio. El (Comentarios)	2
Cromatografía de adsorción y partición. — N. MITTELMAN	36	Observaciones ópticas. Estudio matemático de, — F. E. LANTOS	55
Chain, Ernest Boris (Premio Nobel)	32	Pauli, Wolfgang (Premio Nobel)	31
Chemia. (Editorial)	1	Planes de estudio. Los (Editorial)	65
Chemia. Las secciones permanentes de, (Comentarios)	2	Premios Nobel del año 1945. Los	31
Chemia. Nuevo local de (Comentarios)	36	Premios Nobel del año 1946. Los	61
Chemia. Revista de centros estudiantes universitarios de Química (Editorial)	97	Química analítica cualitativa. Los métodos de la, — C. F. HEINRICH	66
Editoriales	1; 35; 65; 97 y	Reacciones nucleares. — T. ISNARDI	103
Erratas	64	Scientific achievement. New (Libro) — C. S. RANSHAW	72
Física en nuestro país. La (comentarios)	36	Síntesis asimétrica. La — P. CHANUSSOT	17
Fleming, Sir Alexander (Premio Nobel)	31	Stanley, Wendell Meredith (Premio Nobel)	62
Flory, Sir Howard Walter (Premio Nobel)	32	Sumner, James Batcheller (Premio Nobel)	61
Gibbs, Josiah Willard (Biografía). — J. A. Mc MILLAN	59	Termodinámica. Un poco de historia de la, — J. T. D'Alessio	107
Hombre de ciencia. El, (Comentarios)	2	Tesis. El problema de la (Editorial)	35
		Tesis. Resúmenes de	32; 62; 93 y 130
		Unesco. La (Comentarios)	36
		Virtanen, Artturi I. (Premio Nobel)	31



CASA OTTO HESS S. A.

CASA ARGENTINA DE ORIGEN SUIZO - FUNDADA EN 1888

APARATOS PARA LABORATORIOS QUIMICOS

DESTILADORES PARA AGUA

BOMBAS DE VACIO - CENTRIFUGAS

MICROSCOPIOS Y MICROTOMOS REICHERT

PRODUCTOS QUIMICOS PARA USO CIENTIFICO

EASTMAN

MAIPU 50 - T. E. 34 - 2203

BUENOS AIRES

**9 DE JULIO 118
CORDOBA**

**CORDOBA 1057
ROSARIO**



Científica Central

J. RAPOPORT

Aparatos y Reactivos

PARA LABORATORIOS

FABRICANTES DE:

CENTRIFUGAS
DESTILADORES
ESTUFAS
APARATOS KJELDAHL
BAÑOS MARIA
ELECTROANALIZADORES, ETC.

Avda. de MAYO 1400

T. E. 37-6060 - 5757

BUENOS AIRES

FABRICACION DE PRODUCTOS QUIMICOS

Laboratorios "Dr. ZAPPI" S. C. e I.



NUESTROS PRODUCTOS:

Derivados clorados del fósforo

Productos intermedios para síntesis
orgánica

Insecticidas y fungicidas

Reactivos para análisis

Esencias

Derivados clorados del azufre



CASAFOUST 542

T. E. 43 CHACO 6652

BOMBAS PARA VACIO

Antes de resolver la adquisición de bombas de vacío, téngase en cuenta las « MINYMASPRES ». Si no las conoce, infórmese, le conviene. Si ya las conoce, tenga presente que el fabricante, consciente de sus afirmaciones, no dice que sean perfectas, pero sí afirma, que cada vez son mejores, y, que por su seguridad de funcionamiento y duración, ninguna las supera.

BOMBAS "MINYMASPRES"

Industria Argentina

Alto vacío Industrial y de Laboratorio

RAFAEL PUENTE

HUMBERTO 1° 3330

T. E. 45 - 8971

BUENOS AIRES

DENVER

IMPORTADORES

SOC. RESP. LTDA. - CAP. \$ 750.000.00



Aparatos y útiles para laboratorios de química

Drogas puras y para análisis



CORDOBA 2424

BUENOS AIRES

T. E. 47, Cuyo 7886

T. E. 48, Pasco 5262

CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUIMICA

PUBLICACIONES EN VENTA EN:

"CHEMIA"

TACUARI 163 - Oficina 9

T. E. 37 - 3536

Está ya en venta

TEORIA Y ENSAYO DE LA BALANZA

DEL

Dr. TEOFILO ISNARDI